

N° d'Ordre :

59

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie générale)

PAR

Jean COLONGE

Ingénieur-Chimiste

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de la Condensation des cétones

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

L. MEUNIER.

LYON

Imprimerie M. CAMUS & CARNET

3, Av. de la Bibliothèque

1930

N° d'Ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie générale)

PAR

Jean COLONGE

Ingénieur-Chimiste

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de la Condensation des cétones

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

L. MEUNIER.

LYON

Imprimerie M. CAMUS & CARNET

3, Av. de la Bibliothèque

1930



UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. I., P. N., Membre de l'Institut, *Chimie génér.*

Assesseur

M. VANEY, I., *Zoologie.*

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. I. ;
GÉRARD, O. I., C. ; RIGOLLOT, I. ;
VAUTIER, I. ; LE VASSEUR, I. ;
OFFRET, I., ;
COUTURIER, I., ;

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. I., P. N., Membre de l'Institut, *Chim. gén.*
KOEHLER, O. I., Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, I., *Astronomie physique.*
SIRE, I., *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, I., *Chimie industrielle.*
BEAUVÉRIE, I., *Botanique.*
THOVERT, I., *Physique.*
CARDOT, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, I., *Zoologie.*
LONGCHAMBON, I., *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, I., *Chimie générale.*
ROMAN, I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, *Botanique.*
DÉJARDIN, *Physique.*
LEMARCHANDS, I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD, *Mathématiques.*

Maîtres de conférences

et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET, I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, I., *Anthropologie.*
PELOSSE, I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, I., *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH, *Physiologie.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, .

A MON MAÎTRE

M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

MEMBRE DE L'INSTITUT

PRIX NOBEL

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Hommage de profond respect et de
bien vive reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR MAURICE BRULFER

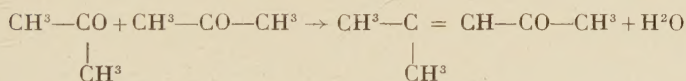
ADMINISTRATEUR DÉLÉGUÉ DE LA SOCIÉTÉ ANONYME DE
PRODUITS CHIMIQUES DE CLAMECY
DIRECTEUR GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ PROGIL

Hommage de profonde reconnais-
sance et de respectueuse sympathie.

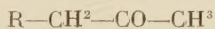
INTRODUCTION

La condensation des méthylcétones sur elles-mêmes est un phénomène connu depuis fort longtemps, mais si pour le cas le plus simple, celui de l'acétone ordinaire, la constitution des produits est élucidée, il n'en est pas de même pour les homologues supérieurs.

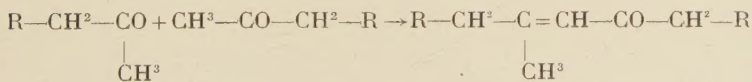
En effet, si deux molécules d'acétone ordinaire se condensent avec élimination d'eau, on ne peut avoir qu'un seul schéma pour représenter la réaction qui fournit une cétone éthylénique :



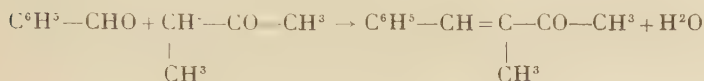
Mais considérons une méthylcétone :



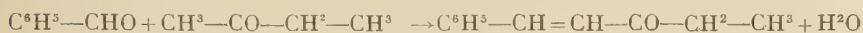
Si deux molécules se condensent, on peut admettre au moins deux schémas :



sur la méthyléthylcétone et sur la méthylpropylcétone ; ces derniers auteurs ont montré qu'en employant l'acide chlorhydrique comme agent de condensation, on a :



tandis qu'avec la soude caustique la réaction devient :



Nous avons donc voulu préciser cette première question ; nous avons montré que seule la méthyléthylcétone, en se condensant sur elle-même, sous l'influence de divers réactifs, donne deux cétones éthyléniques isomères et que ses homologues supérieurs ne forment qu'une seule cétone éthylénique (1).

Nous n'entendons par cétones isomères que des isomères de position et non des isomères éthyléniques (maléique et fumarique).

En second lieu, il nous a paru intéressant de compléter les résultats peu nombreux obtenus jusqu'à présent dans l'étude comparative de la condensation des méthylcétones ; nous verrons que l'aptitude à la condensation décroît au fur et à mesure que la condensation en carbone augmente, qu'elle varie avec l'agent de condensation utilisé et aussi avec la structure de la chaîne carbonée.

(1) Notre travail expérimental était terminé quand nous avons eu connaissance du mémoire de MM. Abott, Kon et Satchell où il est montré synthétiquement que la méthyléthylcétone peut donner deux cétones α - β -éthyléniques et deux cétones β - γ -éthyléniques [J. Chem. Soc. (1928) 2514].

Puis ayant reconnu que pour certaines méthylcétones l'acide chlorhydrique était un bon agent de condensation, nous avons été amené à utiliser les acides bromhydrique et iodhydrique qui nous ont donné d'excellents résultats là où les autres agents de condensation étaient impuissants.

L'exposé de ce travail se divise de la façon suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — Généralités sur la condensation des cétones ; condensation de l'acétone ordinaire.

DEUXIÈME PARTIE. — Condensation de la méthyléthylcétone ; emploi de divers agents de condensation ; étude de la constitution des produits obtenus et synthèse de ces produits.

TROISIÈME PARTIE. — Condensation de la méthylpropylcétone ; constitution du produit obtenu.

QUATRIÈME PARTIE. — Condensation d'autres cétones par l'acide chlorhydrique.

CINQUIÈME PARTIE. — Emploi des acides bromhydrique et iodhydrique.

SIXIÈME PARTIE. — Conclusions.

Avant de développer ces modestes résultats il nous reste à remercier les personnes qui nous ont aidé dans notre tâche ; qu'il nous soit donc permis d'exprimer à notre Maître, M. le Professeur V. Grignard, notre profonde gratitude pour l'intérêt toujours si vif qu'il nous porte depuis de nombreuses années ; nous espérons qu'il voudra bien trouver ici, un faible témoignage de tout ce dont nous lui sommes redevables.

La Société de Produits Chimiques de Clamecy, dont la générosité nous a permis la réalisation de ce travail, vou-

dra bien agréer l'expression de notre vive gratitude. C'est pour nous un devoir bien agréable de présenter, ici, nos sincères remerciements à son administrateur délégué, Monsieur Brulfer, qui nous a accordé, sans limite, toutes facilités d'expérimentation et auprès de qui nous avons trouvé constamment un sympathique accueil.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

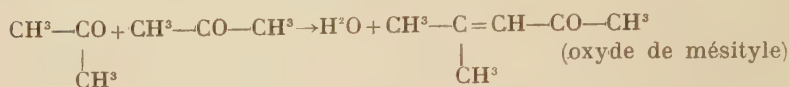
La condensation des cétones a été réalisée par de nombreux chimistes, à l'aide de réactifs variés ; ces derniers se classent en deux catégories : les agents acides et les agents alcalins.

Parmi les agents de condensation acides nous signalerons : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique pur ou contenant de l'anhydride sulfurique, l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, seul ou en présence de chlorures d'acides organiques.

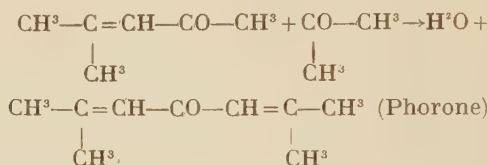
Les agents de condensation alcalins sont plus nombreux que les précédents, nous mentionnerons : le calcium et son hydrure, la soude caustique, la chaux, la baryte, l'alumine, l'amidure de sodium, le carbure de calcium, les alcoolates alcalins et magnésiens mixtes.

Quant au mécanisme de la condensation des cétones, les premiers résultats obtenus sont relatifs à l'acétone ordinaire ; le premier terme isolé fut la cétone éthylénique

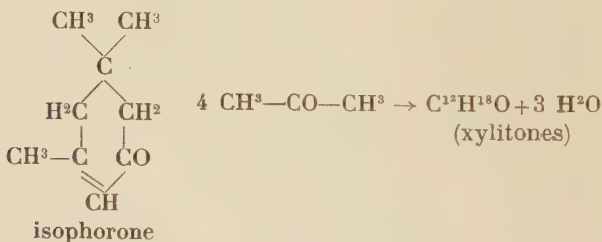
provenant de la condensation de deux molécules avec élimination d'une molécule d'eau :



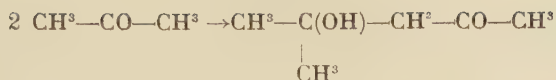
Le second terme isolé fut la cétone diéthylénique provenant de l'action d'une troisième molécule d'acétone sur l'oxyde de mésityle :



Enfin, on identifia des produits de cyclisation tels que l'isophorone et les xylitones :

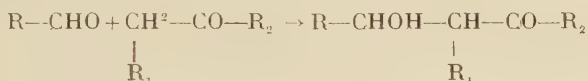


Mais on s'aperçut qu'entre l'acétone et l'oxyde de mésityle, on pouvait saisir un produit intermédiaire si on employait des agents de condensation convenables, dans des conditions de température bien déterminées. Ce produit est un alcool tertiaire β -cétonique qui provient d'une réaction d'aldolisation ou plutôt de cétolisation :



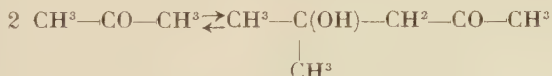
Cette formation de cétoles fut étendue à la méthyléthylcétone et à la méthylpropylcétone par Franke et Köhler (1) à l'aide de la soude caustique et aussi par MM. Grignard et Fluchaire (2) à de nombreuses cétones à l'aide des alcoolates magnésiens mixtes.

Il y a lieu de signaler, à ce propos, les travaux plus anciens de M. Grignard et de ses élèves, relatifs à la condensation des aldéhydes avec les cétones (3) ; la méthode indiquée par ce savant conduit toujours à un cétol :



La formation de l'alcool β -cétonique dérivé de l'acétone ordinaire fut étudiée, au point de vue physico-chimique, par Köhlichen (4) ; son travail aboutit aux conclusions suivantes :

1° La condensation de l'acétone et la décomposition du diacétone alcool sont des réactions réversibles :



2° Les deux réactions sont accélérées catalytiquement par les ions OH.

(1) Ann. der Ch. (1923) 314, 326.

2 Annales de Ch. (1928) 9, 5.

(3) Bull. Soc. Ch. (1907) 1, 114.

Bull. Soc. Ch. (1910) 7, 638.

(4) Zeit. physik Ch. (1900) 33, 129.

3° L'équilibre, entre l'acétone et le diacétone alcool, s'exprime pour une dilution suffisante par l'équation :

$$\frac{C_{\text{cétol}}}{(C_{\text{acétone}})^2} = K$$

4° Les essais d'équilibre fournissent la preuve que l'équilibre chimique est indépendant de la quantité de catalyseur.

5° L'équilibre est fortement influencé par la température et se déplace en faveur du diacétone alcool quand la température s'abaisse.

6° Les mesures de vitesse de réaction prouvent que la vitesse de décomposition du cétole et par suite, la vitesse de condensation de l'acétone, sont fonction de la concentration des ions OH et pour ainsi dire proportionnelles à celle-ci.

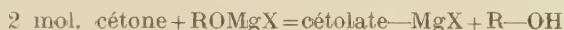
Bien que des mesures n'aient été faites que dans le cas de l'acétone ordinaire, il est probable que ces conclusions sont applicables aux homologues supérieurs $R-CO-CH_3$, la valeur de K seule pouvant varier. En effet, si on compare les coefficients de transformation de l'acétone ordinaire, de la méthyléthyl- et de la méthylpropylcétone en cétoles correspondants, au moyen de la soude caustique, on a, d'après Franke et Köhler :

Acétone ordinaire	14 %
Méthyléthylcétone	1 à 2 %
Méthylpropylcétone	Rend. très faible.

La valeur de K, c'est-à-dire la limite de cétole, va donc en diminuant à mesure que la condensation en carbone augmente.

La formation du cétol, c'est-à-dire la cétolisation, n'est plus une réaction équilibrée, si par un artifice quelconque, on arrive à rompre l'équilibre ; c'est ce qui est réalisé si on emploie le procédé de Kyriakidès, à la baryte, procédé que nous avons généralisé, ou si on utilise les alcoolates magnésiens mixtes.

Par l'emploi de ces derniers, MM. Grignard et Flu-chaire (loc. cit.) et nous-mêmes ont montré que la condensation est en rapport direct avec la quantité d'alcoolate ; l'acidité du cétol étant supérieure à celle de l'alcool, il se forme un cétolate magnésien mixte ; nos expériences ont prouvé que la cétolisation se passe suivant l'équation :



Signalons que les alcoolates magnésiens mixtes permettent de cétoliser certaines cétones dont les deux radicaux sont polycarbonés, alors que, jusqu'à présent, les autres agents de condensation utilisés ne donnaient aucun résultat.

En résumé, seuls les réactifs alcalins ont permis d'isoler les cétoles. Les réactifs acides conduisent directement à la cétone éthylénique. Divers auteurs ont signalé des combinaisons intermédiaires chlorées qui, par perte d'acide chlorhydrique, conduisent aux cétones éthyléniques. Nous avons réussi, dans le cas de la méthyléthylcétone, à isoler la cétone chlorée intermédiaire à l'état pur.

Nous verrons, qu'au cours de la condensation des méthylcétones par l'acide chlorydrique, le coefficient de transformation va aussi en décroissant à mesure que la chaîne carbonée s'allonge ; mais cette décroissance n'a pas la même allure que celle qui correspond à l'emploi d'agents alcalins.

CHAPITRE II

CONDENSATION DE L'ACÉTONE ORDINAIRE

Nous rappellerons le mémoire de M. Locquin (1) relatif à la préparation du diacétonealcool et de l'oxyde de mésityle, il contient une excellente bibliographie de la question.

Nous avons repris l'action de deux agents de condensation sur l'acétone ordinaire pour avoir des valeurs numériques sur le phénomène ; celles-ci manquent, en effet, sauf en ce qui concerne l'action de la lessive de soude, M. Locquin indique un coefficient de transformation de 18 à 20 % en diacétonealcool après 30 heures d'agitation de volumes égaux d'acétone et de soude à 36° Bé, aux environs de 5°, et Franke et Köhler 14 % après 48 heures de contact entre la soude et l'acétone, à la glacière.

(1) Annales de Ch. (1923) 19, 33.

Pour la condensation au moyen de la baryte hydratée. Kyriakidés (1) n'indique aucun rendement ; par l'emploi de l'acide chlorhydrique, Freer et Lachmann (2) prétendent avoir un bon procédé de préparation de l'oxyde de mésityle, mais ils indiquent seulement que la méthode de Claisen (3) est inférieure à la leur.

Nous avons constaté que la baryte anhydre, comme la baryte hydratée, était un bon agent de condensation des premiers termes des cétones en —CO—CH^3 .

A. — Condensation par l'acide chlorhydrique

Désirant comparer les résultats obtenus avec les différentes cétones en —CO—CH^3 nous avons opéré selon la technique adoptée pour la méthyléthylcétone :

348 g. d'acétone sont refroidis à 25° (température maintenue pendant toute la durée de l'essai) ; on y dissout de l'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation, soit 124 g. Le rapport moléculaire cétone/acide est donc de 1,75, alors que pour la condensation des homologues supérieurs nous l'avons maintenu à 1,5 ; dans le cas présent il est absolument impossible de faire baisser ce rapport au-dessous de 1,75 si la température est maintenue à 25° .

Après 48 heures de repos on ajoute, peu à peu, en refroidissant, 400 cmc. d'eau ; on décante la couche supérieure qu'on lave à la soude diluée, qu'on sèche sur du

(1) Amer. Chem. Soc (1914) 36, 534.

(2) Amer. Journ. (1897) 19, 887.

(3) Ann. der Ch. 1876) 180, 4. .

carbonate de potassium et qu'on rectifie, d'abord sous pression normale pour récupérer un peu d'acétone, puis sous 45 m/m. ; sous cette pression, on obtient entre 58° et 62°, 170 g. d'oxyde de mésityle et 26 g. de résidu.

Le poids total des produits de condensation s'élève donc à 196 g., correspondant à un coefficient de transformation de 67 %.

Le dérivé chloré intermédiaire est détruit par l'eau et la soude.

B. — Condensation par la baryte

Kyriakidès (loc. cit.) est le seul auteur qui ait signalé l'emploi de la baryte hydratée comme agent de condensation de l'acétone. Ce chimiste n'a donné aucune précision sur son procédé ; nous l'avons expérimenté, puis nous avons employé la baryte anhydre qui nous a donné des résultats similaires.

EMPLOI DE LA BARYTE CRISTALLISÉE. — 1° *Essai à 55°.*
— Nous avons employé le produit commercial qui répond approximativement à la composition $\text{Ba}(\text{OH})^2, 8\text{H}_2\text{O}$. L'appareil, analogue à celui de Kyriakidès, comprend un ballon surmonté d'un appareil de Soxhlet, lui-même relié à un réfrigérant ascendant. Dans le ballon on place 400 g. d'acétone pure et dans le soxhlet 50 g. de baryte. On maintient l'ébullition de façon à avoir un reflux assez abondant ; la température du liquide dans le soxhlet est de 55° ; après 18 heures de chauffage on distille le contenu du ballon qui ne contient pas trace de baryte, et l'on obtient :

Acétone récupérée .. 185 gr.
Diacétonealcool 195 gr.

soit un coefficient de transformation de 49 %.

2° *Essai à 20°*. — Pensant que les conclusions de Koelichen (voir p. 15) pouvaient s'appliquer au cas présent, nous avons opéré à 20°. L'acétone placée dans un ballon était vaporisée ; pour éviter l'entraînement du diacétonealcool, les vapeurs passaient dans une colonne Vigreux de 80 centimètres de hauteur, puis elles étaient condensées dans un réfrigérant ; le distillat tombait dans un tube contenant une cartouche de soxhlet emplies avec 50 g. de baryte cristallisée ; quand ce tube était plein un siphon s'amorçait et le liquide retournait au ballon par un tube en U.

Après 18 heures de chauffage on n'obtient que 150 g. de diacétonealcool, soit un coefficient de transformation de 37,5 %.

La condensation est donc plus rapide à chaud qu'à froid ; si l'on admet que l'hydrate de baryte ne cède pas d'eau à l'acétone anhydre, il ne peut y avoir des ions —OH dans le milieu et par conséquent les conclusions de Koelichen ne peuvent être vérifiées.

EMPLOI DE LA BARYTE ANHYDRE. — La baryte employée constitue une poudre gris blanc, produit du commerce.

1° *Essai à 55°*. — On emploie 400 g. d'acétone et 40 g. de baryte ; après 18 heures de chauffage le coefficient de transformation en diacétonealcool est de 38,5 % ; après 32 heures il s'élève à 75 %.

2° *Essai à 20°*. — Après 18 heures de chauffage le coefficient est de 10 %.

3° Essai à 55° en maintenant la baryte en contact avec le mélange d'acétone et de diacétonealcool. — Le coefficient est de 20 % après 18 heures de chauffage.

En définitive, à chaud, la baryte, anhydre ou hydratée, condense mieux qu'à froid ; il ne faut pas laisser le diacétonealcool formé en contact avec l'agent de condensation ; enfin, la baryte hydratée est légèrement supérieure à la baryte anhydre.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DE LA MÉTHYLÉTHYLCÉTONE

La condensation de la méthyléthylcétone a été bien souvent expérimentée ; cependant, aucun chercheur, à l'exception de Ekeley et Warren-Howe, n'a établi la constitution des produits obtenus.

Schramm (1) utilise le sodium comme agent de condensation ; Descudé (2) le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc ; Barbier et Léser (3) l'acide chlorhydrique ; Bodroux et Taboury (4) le carbure de calcium ;

(1) Ber. (1883) 16, 1581.

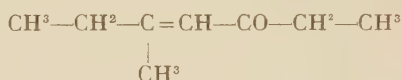
(2) Ann. de Ch. (1903) 29, 494.

(3) Bull. Soc. Ch. (1904) 31, 278.

(4) Bull. Soc. Ch. (1908) 3, 831.

Ghiorghiu (1) l'acide chlorhydrique ; Franke et Köhler (2) la lessive de soude, la potasse alcoolique et l'éthylate de sodium ; Grignard et Fluchaire (3) les alcoolates magnésiens mixtes ; Porlezza et Gatti (4) l'hydrure de calcium ; Ekeley et Warren-Howe (5) l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'éthylate de sodium, enfin Pétrow (6) l'alumine.

Ekeley et Warren-Howe, pour montrer la constitution de la cétone éthylénique en C⁸ obtenue, l'oxydent par le permanganate de potassium, ils caractérisent l'acide carbonique, l'acide propionique et pas trace d'acide acétique ; aussi attribuent-ils à cette cétone la formule d'une méthylhepténone :



et admettent qu'il ne se forme qu'une seule cétone, malgré l'emploi d'agents de condensation acides ou alcalins.

D'autres auteurs, en particulier Bodroux et Taboury, Franke et Köhler, Grignard et Fluchaire, attribuent également la formule précédente à la cétone éthylénique, sous prétexte qu'elle ne donne ni combinaison bisulfite, ni la réaction iodoformique.

Jugeant d'une part l'oxydation permanganique de Ekeley et Warren-Howe insuffisante pour montrer la consti

(1) Bull. Acad. Roumaine (1922-1923) 5-6, 68.

(2) Ann. der. Ch. (1923) 433, 314.

(3) Bull. Soc. Ch. (1924) 35, 1080 et Ann. de Ch. (1928) 9, 5.

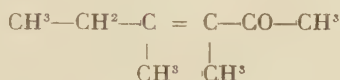
(4) Gazz. Ch. Ital. (1925) 55, 224.

(5) Amer. Ch. Soc. (1925) 45, 1917.

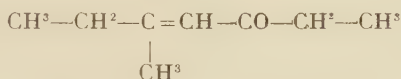
(6) Ber. (1927) 60, 2548.

tution de la cétone éthylénique et, d'autre part, estimant qu'il y avait lieu de rechercher la cause des différences mentionnées dans la littérature au sujet des produits de condensation de la méthyléthylcétone (semicarbazone de Barbier et Léser différente de celles des autres auteurs), nous avons repris ces condensations avec différents agents et nous avons montré que l'acide chlorhydrique donnait une cétone éthylénique différente de celle obtenue par les agents alcalins.

Dans le premier cas on obtient la diméthyl-3-4 hexénone-3-2.



dans le second cas c'est bien la méthyl-5 hepténone-4-3 qui se forme :



Le tableau suivant donne les caractéristiques des produits obtenus par les principaux auteurs ; on remarque que la cétone préparée par Barbier et Léser se différencie nettement des autres, par son point d'ébullition et le point de fusion de sa semicarbazone.

AUTEURS	Agents de Condensation	P ^t Ebull.	Densité	N _D	Oxime	Semi-carbazone
Barbier et Léser . . .	Acide chlorhydrique	158-160°		1,4463		F. 167-168°
Bodroux et Taboury .	Carbure de calcium	164-166°	0,853 (25°)	1,4497 (18°)		F. 114-115°
Franke et Köhler . . .	Ethylate de sodium	167-168°			E ₁₀ : 103-104	
Ekeley, Warren-Howe	Acides HCl et SO ⁴ H ²	158-160° ₆₂₅	0,8628 (20°)	1,4463 (20°)	E ₁₇ : 132-137	F. 108°
Grignard et Fluchaire .	Alcooates magnésiens	167°	0,851 (15°)	1,4469 (15°)		F. 115°

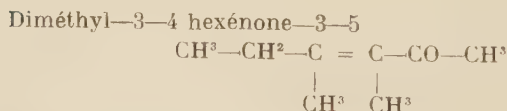
A. — Condensation par l'acide chlorhydrique

L'action condensante de l'acide chlorhydrique sur la méthyléthylcétone a été mise en œuvre, ainsi que nous l'avons vu précédemment, par Barbier et Léser, par Ghiorghiu et par Ekeley et Warren-Howe. Nous rappellerons que Thoms et Mannich (1) condensèrent la méthylhéptyl et la méthylnonylcétone, Wallach (2) la cyclopentanone et la cyclohexanone par ce même réactif.

Barbier et Léser obtinrent un produit très différent de celui de Ekeley et Warren-Howe, les premiers employant seulement l'acide chlorhydrique, les seconds, indifféremment, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'éthylate de sodium ; malgré cela tous ces chimistes attribuèrent à leurs produits la constitution d'une méthylhépténone.

Ghiorghiu, dans son mémoire, ne signale aucun travail antérieur au sien ; il indique que la cétone qu'il a préparée par action de l'acide chlorhydrique sur la méthyléthylcétone est en —CO—CH^3 , sans aucune preuve pour étayer son hypothèse.

Nous avons établi que la cétone de condensation chlorhydrique est bien la :



(1) Ber. (1905) 36, 2555.

(2) Ber. (1896) 29, 2963 ; (1907) 40, 76.

Ce corps, préparé comme nous le décrirons plus loin, bout à 157°-159°, il se présente comme un liquide presque incolore, à odeur fruitée.

Substance : 0,2121 ; CO² 0,5902 ; H²O 0,2145 ; trouvé C % 75,9 ; H % 11,2 ; calculé pour C⁸H¹⁴O : C % 76,19 ; H % 11,11.

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{15} : 0,866 ; n_D^{15} : 1,4476$$

R. M.	{	observée : 38,91.
	}	calculée : 38,68.

Nous verrons par la suite comment nous avons démontré sa constitution.

Semicarbazones. — Par action des quantités équimoléculaires de cétone, de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, en solution hydrométhylalcoolique, après 12 heures de repos, précipitation par l'eau, on obtient une semicarbazone brute fondant vers 145°.

Elle est très soluble, à froid, dans l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le benzène ; très peu soluble dans l'eau, l'éther de pétrole et le tétrachlorure de carbone.

En la dissolvant dans le tétrachlorure de carbone, additionné d'un peu de chloroforme, à l'ébullition, on obtient par refroidissement, un produit fondant vers 180°.

Une recristallisation en milieu hydroalcoolique, de chaud à froid, donne un corps fondant à 182°, point qui reste fixe.

Substance : 0,1500 ; N : 30, 3 cmc. à 20° et 752 mm. ; trouvé N % 22,8 ; calculé pour C⁸H¹⁷ON³ : 22,95.

En concentrant les eaux-mères de la préparation, on

obtient un précipité cristallin, beaucoup plus soluble dans l'alcool que le premier dépôt ; par recristallisation dans l'alcool éthylique à 50 % on obtient une deuxième semicarbazone fondant à 142°.

Substance : 0,1438 ; N : 30, 4 cmc. à 26° et 755 mm. ; trouvé N % 22,3 % ; calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: 22,95.

Nous obtenons donc deux semicarbazones ; peut-être sommes-nous en présence des semicarbazones des deux formes stéréo-isomériques de la cétone éthylénique ; l'existence de ces stéréo-isomères a été démontrée, sur d'autres cétones éthyléniques, par MM. Locquin et Heilmann (1).

Des solutions alcooliques de chacune de ces semicarbazones ont été soumises à l'action des rayons ultra-violets ; nous n'avons pas obtenu la transformation de l'une des formes dans l'autre ; cette isomérisation a cependant été réalisée sur les semicarbazones de la dyprnone par Wilson et Macaulay (2).

Semicarbazide-semicarbazone. — On sait que les cétones α - β éthyléniques donnent souvent par action de deux molécules de semicarbazide des semicarbazide-semicarbazones. En utilisant les quantités correspondantes de réactifs, en solution aqueuse, et en agitant pendant une semaine, nous n'avons obtenu que la semicarbazone fondant à 182°.

(1) C. R. (1928) 186, 705.

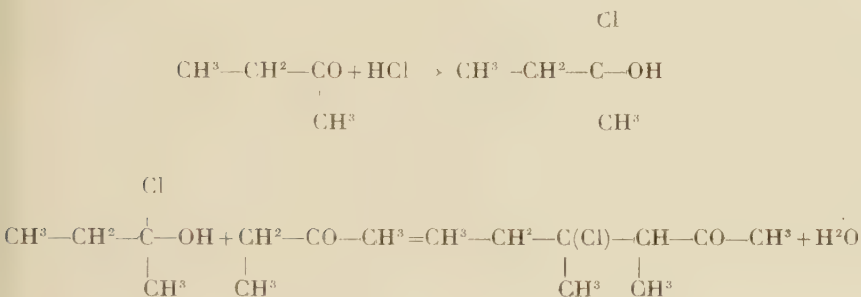
Bull. Soc. Ch. (1929) 45, 407.

(2) Chem. Soc. (1924) 126, 841.

PRÉPARATION DE LA CÉTONE ÉTHYLÉNIQUE. — Nous avons fait une étude systématique de la condensation de la méthyléthylcétone par l'acide chlorhydrique.

L'influence de la concentration de l'acide, de la température et du temps, a été envisagée.

Nous avons constaté qu'il se formait un produit intermédiaire résultant de la combinaison d'une molécule d'acide chlorhydrique et de deux molécules de méthyléthylcétone, avec élimination d'une molécule d'eau, suivant l'équation probable :



Pour déterminer le rendement en cétone éthylénique, nous traitions le produit réactionnel d'abord par l'eau, puis par de la soude diluée, enfin nous le faisons bouillir avec une solution méthylalcoolique de soude, en quantité calculée d'après la teneur en chlore. Par rectification, sous pression ordinaire, on obtenait de la méthyléthylcétone non transformée, puis la cétone éthylénique.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

N° de l'essai	Cétone employée	Acide employé	Rapport mol.	t	Temps	Rend ^t % de la théorie	K	OBSERVATIONS
	Gr	Gr.			H.			
1	432	55	4	20	48	50	12,2	Quantités théoriques de réactifs.
2	»	110	2	»	»	80	30,4	
3	»	148	1,5	»	»	83	38,8	
4	»	185	1,2	»	»	82	38	
5	»	144	1,5	»	»	77,4	33	Ajouté 120 gr. CaCl ²
6	»	154	1,43	25°	»	75	43,3	On trouve un peu de produits phoroniques.
7	»	140	1,56	25°	144	74	46	

On en déduit :

1° Pour une température constante de + 2°, la quantité de cétone transformée en cétone éthylénique est proportionnelle à la quantité d'acide chlorhydrique mis en œuvre jusqu'à ce que le rapport moléculaire cétone/acide atteigne 1,5. Si on augmente la quantité d'acide, de telle sorte que le rapport devienne inférieur à 1,5, la quantité de cétone éthylénique ou encore le pourcentage de cétone transformée (désigné par K dans le tableau) n'augmente plus.

2° Pour des rapports cétone/acide voisins de 1,5, K passe de 38 à 43 quand la température s'élève de + 2° à 25° C., la durée restant la même.

3° A température constante (25° C) et pour des rapports cétone/acide voisins de 1,5, K reste constant, même si la durée passe de 48 heures à 144 heures, il y a seulement formation de produits plus condensés.

4° L'addition d'un desséchant tel que le chlorure de calcium n'augmente pas K.

Les conditions optima de condensation sont donc :

Rapport moléculaire $\frac{\text{cétone}}{\text{acide}}$: 1,5
 Température 25° C
 Temps 48 heures.

DÉRIVÉ CHLORÉ INTERMÉDIAIRE. — La formation d'un dérivé chloré, au cours de la condensation des cétones par l'acide chlorhydrique ou d'autres composés chlorés susceptibles de fournir HCL, ne semble avoir été signalée que très rarement. Descudé (1), puis Thoms et Mannich (2) ont signalé de telles combinaisons mais n'ont jamais obtenus de produits purs ; Wallach (3) a décrit les produits chlorés et bromés obtenus par l'action des hydracides sur la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone.

Nous sommes parvenus à obtenir un produit défini, bouillant à point fixe sans décomposition et donnant à l'analyse un pourcentage de chlore convenable.

On le prépare de la façon suivante :

Dans un ballon à fond plat on place 432 g. de méthyléthylcétone (P^e Eb. 78°-80°) ; autour du ballon on établit une circulation d'eau à 20°-25° ; on introduit 143 g. d'acide chlorhydrique sec en 3 heures. La liqueur brune est abandonnée 48 heures à la température du laboratoire (20° à 25°) ; le mélange est ensuite traité par 400 cmc. d'eau, lentement et en refroidissant ; la couche supérieure est décantée et séchée sur chlorure de calcium.

On rectifie sous 55 m/m et on obtient :

30—108°	55 gr.
108°—110°	235 gr.
Résidu	30 gr.

La fraction 108-110 constitue un liquide incolore, à

(1) Annales de Ch. (1903) 29, 492.

(2) Ber. (1903) 36, 2555.

(3) Ber. (1896) 29, 1595 ; (1907) 40, 70.

odeur légèrement piquante ; elle se colore en rose 24 heures après la distillation puis elle brunit peu à peu.

Le point d'ébullition ne peut être pris sous pression ordinaire, car une décomposition violente en acide chlorhydrique et cétone éthylénique se produit dès que la température atteint 160°.

Ses constantes physiques sont :

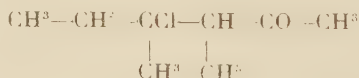
$$d_4^{20} : 0,988 ; n_D^{20} : 1,4481$$

$$\text{R. M.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 44,07 \\ \text{calculée} & 44,02 \end{array} \right.$$

Le dosage du chlore a été effectué en traitant un poids connu de substance par un excès de soude méthylalcoolique titrée, au bain-marie, à reflux, puis en titrant l'excès d'alcali par l'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ en présence de phénolphtaléine.

$$\begin{array}{l} \text{Trouvé Cl \% : 21,6} \\ \text{Calculé pour } C^8H^{15}OCl : 21,84 \end{array}$$

Cette combinaison est donc très certainement la diméthyl-3-4 chloro-3 hexanone-5.

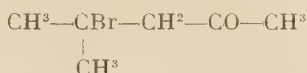


Si l'on cherche à enlever complètement le chlore (en réalité HCL) par un alcali, il est très difficile d'y arriver ; si, au contraire, on veut faire une double décomposition entre le chlore de cette cétone et le métal d'une combinaison tels qu'alcoolates, acétates, etc, on ne réussit qu'à enlever HCl (d'ailleurs incomplètement). Ceci est une

conséquence de la position de l'Halogène qui est en β par rapport à la fonction cétone ; placé en α l'Halogène est plus mobile (dans les cas de double décomposition) et la tendance à éliminer HCl n'existe plus ou très peu.

L'action des réactifs suivants ne donne lieu à aucune réaction : soude aqueuse, acétate d'argent ; tandis que la soude alcoolique, le butylate de sodium, l'acétate de potassium en solution acétique, le sel de potassium de la N-méthylparatoluènesulfamide conduisent à la diméthyl-3-4 hexénone-3-5.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA DIMÉTHYL-3-4 HEXÉNONE-3-5. — La fixation d'acides halogénés sur les cétones éthyléniques a été expérimentée par Rupe et Kessler (1) qui firent agir l'acide bromhydrique sur l'oxyde de mésityle, ils obtinrent une cétone β -brômée :



liquide distillable sous pression réduite mais ne se conservant pas ; par Blaise (2) qui fit agir l'acide bromhydrique sur les allylcétones et les propénylcétones et par Maire (3) qui obtint des cétones chlorées et brômées par action des hydracides sur les cétones vinyliées.

Dans tous les cas l'Halogène se place en β par rapport au groupement carbonyle.



(1) Ber. (1909) 42, 4715.

(2) Bull. Soc. Ch. (1905) 33, 44.

(3) Bull. Soc. Ch. (1908) 3, 281.

Sur la diméthylhexénone, provenant de la condensation chlorhydrique de la méthyléthylcétone, nous avons pu facilement fixer une molécule d'acide chlorhydrique et obtenir une cétone chlorée dont les propriétés sont identiques à celle décrite précédemment.

48 g. d'acide chlorhydrique sec sont dissous dans 180 g. de diméthylhexénone ; on abandonne à la température de 20° pendant une centaine d'heures, puis le liquide brun obtenu est rectifié, tel quel, sous 55 m/m, on obtient les fractions suivantes :

90—108°	60 gr.
108°—110°	140 gr.
Résidu	30 gr.

La fraction 108-110 constitue un liquide incolore dont les constantes sont :

$$d_4^{20} : 0,985 ; n_D^{20} : 1,4477$$

Ces valeurs sont très voisines de celles trouvées pour le dérivé chloré précédent (0,988 et 1,4481).

Dosage du chlore : Trouvé Cl % : 21,54 ; calculé pour $C^8H^{15}OCl$: 21,84.

On obtient donc le même dérivé chloré quand on fait agir l'acide chlorhydrique soit sur la méthyléthylcétone, soit sur la diméthyl-3-4 hexénone-3-5.

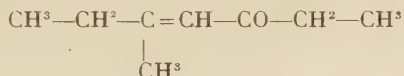
Le mécanisme admis pour la condensation chlorhydrique est donc acceptable.

B. — Condensation par le méthylate de sodium

Les alcoolates, et spécialement l'éthylate de sodium, ont été souvent employés pour la condensation des cétones ; dans le cas de la méthyléthylcétone, Franke et Köhler, puis Ekeley et Warren-Howe (loc. cit.) l'utilisèrent.

La réaction est brutale et il se fait très souvent, en plus de la cétone éthylénique cherchée, des produits phoroniques.

Les auteurs précédents ont attribué à la cétone éthylénique obtenue la formule suivante :



A l'aide du méthylate de sodium nous avons repris cette condensation et nos essais ont montré que le corps obtenu est bien la méthyl-3 hepténone-3-5.

PRÉPARATION :

Dans 300 cmc. d'alcool méthylique pur on dissout 23 g. de sodium ; après refroidissement on ajoute 400 g. de méthyléthylcétone ; le mélange se colore en rouge ; on le chauffe au bain-marie, à reflux, pendant deux heures, puis on l'abandonne pendant 12 heures. Après neutralisation par de l'acide sulfurique à 20 %, on traite par l'eau ; la couche insoluble est lavée, séchée sur CO^3K^2 et rectifiée ; on obtient finalement 100 g. environ d'un liquide incolore, bouillant à 163°-164°, à la pression ordinaire.

Substance : 0,2015 ; CO^2 : 0,5615 ; H^2O : 0,2013 ; trouvé C % 76,0 ; H % 11,1 ; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$: C % 76,19 ; H % 11,11.

$$d_4^{45} : 0,862; \quad n_D^{45} : 1,4472$$

R. M.	{	observée	39,09
		calculée	38,68

Semicarbazone. — Préparée comme celle de la cétone isomère précédente ; le mélange des réactifs est abandonné 12 heures, puis on précipite par l'eau. Le produit obtenu est très soluble dans tous les solvants organiques froids, même le tétrachlorure de carbone, mais très peu soluble dans l'éther de pétrole.

Par recristallisation dans l'eau additionnée d'un peu d'alcool méthylique on obtient un produit fondant à 108° , puis finalement à 115° - 116° .

En le dissolvant dans le chloroforme, puis en précipitant par l'éther de pétrole, il fond à 116° .

Substance : 0,1414 ; N : 29,2 cmc à 25° et 754,5 mm. ; trouvé N % 22,9 ; calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95.

Semicarbazide-semicarbazone. — En employant les quantités correspondantes de réactifs et en travaillant en solution aqueuse, on obtient, après plusieurs jours d'agitation, un produit gommeux qu'on lave à l'alcool méthylique froid, la cétone non combinée et la semicarbazone normale, s'il y en a, sont ainsi éliminées. Le produit ainsi préparé est insoluble dans tous les solvants usuels froids ou chauds ; pour le purifier on le lave à l'eau, puis à l'alcool méthylique, finalement à l'éther et on le sèche sous vide sulfurique.

Projetés sur le bain de mercure, ces cristaux fondent vers 285° , mais chauffés lentement au bain d'acide sulfurique, en tube capillaire, ils commencent à fondre vers 240° .

Substance : 0,1154 ; N : 44,8 cmc. à 25° et 750 mm. ; trouvé N % 32,0 ; calculé pour $C^{10}H^{22}O^2N^6$: 32,55.

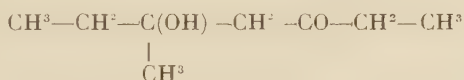
C. — Condensation par le butylate bromomagnésien

L'action condensante des composés organomagnésiens fut peu connue et mal étudiée jusqu'au jour où MM. Grignard et Dubien (1), puis Grignard et Fluchaire (2) montrèrent que cette action condensante était due aux alcoolates magnésiens mixtes R-O-MgX.

Ces alcoolates sont des agents très doux qui, dans le cas des cétones, permettent l'obtention des cétoles.

Pour nos essais nous avons utilisé le butylate bromomagnésien.

MÉTHYL-3 HEPTANOLONE-3-5.



La solution magnésienne préparée selon le procédé classique avec :

Magnésium	16 gr.
Bromure d'éthyle	75 gr.
Ether	250 cmc.

est traitée par :

Alcool butylique.....	50 gr.
-----------------------	--------

La réaction est vive ; il faut aller lentement et réfrigérer le ballon, sans quoi l'éthane qui se dégage entraîne beaucoup d'éther. On laisse refroidir, puis on ajoute d'un

(1) C. R. (1923) 177, 299.

(2) Bull. Soc. Ch. (1924) 35, 1080.

Ann. de Ch. (1928) 9, 5.

seul coup 144 g. de méthyléthylcétone ; on observe un petit dégagement de chaleur. Après 24 heures de repos, le contenu du ballon est versé sur glace et le traitement habituel est poursuivi. On obtient ainsi 50 à 55 g. de cétol bouillant entre 62° et 63° sous 2 m/m ; nous n'avons pas envisagé la récupération de la cétone non transformée du mélange éther-cétone alcool butylique.

Le cétol est un liquide visqueux, incolore et peu odorant.

$$d_4^{15} : 0,931 ; n_D^{15} : 1,4364$$

R. M.	{	observée	40,47
		calculée	40,68

Nous avons étudié l'influence de la quantité du butylate bromomagnésien sur le rendement en cétol :

En employant les quantités de réactifs citées plus haut, c'est-à-dire 0,6 molécule de butylate (1) pour deux molécules de cétone, nous avons obtenu une quantité de cétol correspondant à un coefficient de transformation de 38 %.

La faiblesse de ce rendement peut s'expliquer par l'emploi d'une trop faible quantité de butylate ; en effet, MM. Grignard et Fluchaire prétendent qu'au cours de l'action d'un alcoolate magnésien mixte sur une cétone, la condensation s'arrête parce que le cétol formé décompose l'alcoolate. L'expérience suivante semble vérifier cette manière de voir :

On prépare du chlorure de butylmagnésium avec :

(1) En admettant que l'action de C^2H^5 Br sur Mg donne le composé C^2H^5 Mg Br avec un rendement de 87 % de la théorie, rendement déterminé par Fluchaire.

soit une proportion de 1,3 mol. de butylate pour 2 mol. de cétone. On a obtenu 75 g. de cétoI distillant entre 72° et 73° sous 6 m/m ; le rendement par rapport à la cétone, ou si l'on veut le coefficient de transformation est de 78 % ; il y a donc intérêt à employer les quantités correspondantes de réactifs.

Semicarbazone. — Six grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 5 g. d'acétate de sodium sont dissous dans 40 cmc. d'eau ; on ajoute 7 g. de cétoI et 20 cmc. d'alcool méthylique pur. La solution obtenue est limpide. Après 24 heures de repos un louche léger apparait. Le mélange est abandonné à lui-même pendant plusieurs semaines. On remarque après 15 jours la formation d'un produit cristallin qui augmente très lentement ; on place alors le tout dans un petit cristallisoir, recouvert d'une cloche non hermétique. Le 70^e jour on fait une récolte importante de cristaux gros comme des grains de blé, on les lave à l'eau, sèche à l'air ; poids 6 g.

Bruts, ces cristaux fondent à 122° ; ils sont solubles dans l'eau froide, dans l'alcool méthylique froid et dans le benzène ; insolubles dans l'éther de pétrole et l'éther ordinaire.

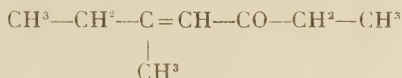
Recristallisés de chaud à froid dans le benzène, ils donnent de petites aiguilles fondant à 124°.

Substance : 0,2123 ; N : 38,2 cmc. à 7° et 752 mm ; trouvé N % 21,5 ; calculé pour $C^8H^{18}O^2N^3$: 20,9 % ; calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: 22,95.

Nous sommes bien en présence de la semicarbazone du cétoI. Notons que jusqu'ici, on n'avait jamais réussi à

préparer ce dérivé, on obtenait la semicarbazone de la cétone éthylénique, car le chauffage en milieu légèrement acide déshydratait le cétoI.

MÉTHYL-3 HEPTÉNONE-3-5 :



La déshydratation du cétoI précédent a été réalisée en le distillant, sous pression ordinaire, en présence de 3 % d'acide oxalique.

48 g. de cétoI donnent 35 g. de cétone éthylénique distillant, après dessiccation sur CO^3K^2 , à $162^\circ\text{--}164^\circ$ sous 737 m/m.

$$d_4^{15} : 0,861 ; n_D^{15} : 1,4473$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 39,12 \\ \text{calculée} & 38,68 \end{array} \right.$$

Semicarbazone. — Recristallisée dans un mélange à parties égales de chloroforme et d'éther de pétrole, elle fond à 116° .

Substance : 0,2002 ; N : 42 cmc. à 26° et 755 mm. ; trouvé N % 23,11 ; calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{ON}^3$: 22,95.

D. — Condensation par la baryte

Nous n'avons trouvé nulle part mentionné l'emploi de la baryte comme agent de condensation des méthylcétones supérieures ; les résultats intéressants obtenus avec l'acétone ordinaire nous ont suggéré l'application du procédé à la méthyléthylcétone,

EMPLOI DE LA BARYTE CRISTALLISÉE. — 1° *Essai à 75°*. — On utilise l'appareil avec soxhlet ; 400 g. de cétone et 50 g. de baryte du commerce ; durée du chauffage : 32 heures ; poids de cétol obtenu : 10 g. ; soit un coefficient de transformation de 2,5 %.

EMPLOI DE LA BARYTE ANHYDRE. — Mêmes conditions opératoires que précédemment, la cartouche du soxhlet est chargée par 40 g. de baryte anhydre du commerce ; on obtient 45 g. de cétol, soit un coefficient de transformation de 11 %.

Un essai d'une durée de 50 heures a donné 66 g. de cétol, soit 16,5 %.

Le cétol obtenu, distillant à 96°-100° sous 30 m/m. possède les mêmes propriétés que celui obtenu à l'aide du butylate bromomagnésien ; déshydraté par l'acide oxalique il donne une cétone éthylénique distillant à 162°-164° dont la semicarbazone fond à 115°-116°.

La baryte condense la méthyléthylcétone, à chaud, en cétol ; celui-ci fournit par déshydratation la méthyl-3 hepténone-3-5. La baryte anhydre est bien préférable à la baryte hydratée et elle constitue un agent de condensation bien supérieur à la soude caustique.

En résumé, le méthyléthylcétone donne par condensation deux cétones éthyléniques $C^8H^{14}O$; la condensation chlorhydrique conduisant à la diméthyl-3-4 hexénone-3-5, la condensation par les agents alcalins donnant soit la méthyl-3 heptanolone-3-5, soit la méthyl-3 hepténone-3-5.

CHAPITRE II

A. — Oxydation hypochloreuse des cétones éthyléniques

De nombreux chimistes ont dégradé les méthylcétones saturées ou éthyléniques par les hypochlorites ou les hypobromites alcalins. Si la formation de chloroforme ou de bromoforme n'est pas toujours une preuve de la présence du groupement -CO-CH_3 , elle le devient quand on peut déceler, à côté, la formation d'un acide possédant un atome de carbone de moins que la cétone initiale.

Certaines cétones α - β -éthyléniques s'oxydent plus ou moins régulièrement par les hypochlorites ; MM. Locquin et Heilmann (1) et nous-même (2) avons montré que l'éthyl-1 penténone-2-4 fournissait de très mauvais rendements en acide α -éthylcrotonique.

L'hypochlorite de soude employé est préparé en envoyant du chlore dans une solution de soude refroidie ; voici les quantités de réactifs :

(1) Bull. Soc. Ch. (1925) 37, 822 et Thèse doctorat, Lyon, 1928.

Bull. Soc. Ch. (1929) 45, 1115.

(2) Bull. Soc. Ch. (1927) 41, 325.

{	Permanganate de potassium	130 gr.
	Acide chlorhydrique à 22° Baumé	600 cmc.
{	Soude caustique à 36° Baumé	500 cmc.
	Eau	300 cmc.

Le titre de l'hypochlorite est déterminé au moyen d'une liqueur d'acide arsénieux ; chaque opération donne 875 cmc. de solution titrant 44° à 46° chlorométriques, soit 2 molécules environ de ClONa par litre.

OXYDATION DE LA DIMÉTHYL-3-4 HEXÉNONE-3-5. — A la solution précédemment obtenue, contenant environ une molécule de soude libre par litre, on ajoute 48 g. de cétone éthylénique et l'on agite mécaniquement. Après une demi-heure d'agitation l'élévation de température est notable ; on considère la réaction comme terminée au bout de 6 heures. Le chlore actif restant est titré ; il s'élève, en moyenne, à 4° chlorométriques par litre, les 9/10^e ont donc disparu.

La couche insoluble qui, au début de l'opération était à la partie supérieure est maintenant rassemblée au fond du ballon ; elle est décantée, son poids est de 46 g., elle possède l'odeur caractéristique du chloroforme ; elle est lavée à l'eau, séchée et rectifiée ; on obtient les fractions suivantes :

50°-70°	24 gr.
70°-145°	10 gr.
Résidu	10 gr.

La première fraction donne après une seconde rectification, 17 gr. de chloroforme distillant à 60°-63°. Les autres fractions sont constituées principalement par de la cétone inaltérée.

La partie aqueuse résiduaire de l'oxydation est d'abord traitée par du bisulfite de soude jusqu'à disparition totale du chlore actif ; puis on neutralise son alcalinité par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité franche à l'hélianthine ; ce point atteint, on ajoute encore 25 cmc. d'acide. Il se sépare quelques gouttelettes huileuses dont l'odeur rappelle celle des acides gras ; on les rassemble en faisant une extraction avec 200 cmc. d'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis elle est neutralisée avec de la soude normale jusqu'à légère alcalinité, il faut 110 cmc. de soude.

Une portion de cette solution sodique est traitée par une solution de nitrate d'argent à 5 % ; on obtient un précipité blanc qu'on lave à l'eau et qu'on sèche sous vide sulfurique jusqu'à poids constant. Un dosage d'argent sur ce sel donne :

Substance : 1,004 ; Ag : 0,456 ; trouvé Ag % : 45,4 ; calculé pour $C^7H^{11}O^2Ag$: 45.95.

L'acide formé par oxydation de la cétone en C^8 est en C^7 ; la formation simultanée de chloroforme fournit une preuve de la présence du groupement $—CO—CH^3$.

OXYDATION DE LA MÉTHYL-3 HEPTÉNONE-3-5. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour la cétone précédente. La rectification de la partie soi-disant chloroformique a donné :

50°-70°	4 gr.
70°-160°	32 gr.
Résidu	8 gr.

il faut noter qu'au cours de la distillation, des quantités importantes d'acide chlorhydrique se dégagent.

La première fraction ne contient que des traces de chloroforme ; la seconde fraction est lavée à la soude diluée, puis elle est rectifiée à nouveau ; elle donne entre 155°-165° 20 gr. de cétone éthylénique initiale.

Le résidu est goudronneux, il est constitué par des produits de condensation de la cétone éthylénique par l'acide chlorhydrique.

Nous n'avons pas cherché dans la partie aqueuse les acides organiques, car l'oxydation n'a pas eu lieu.

Le comportement de la méthyl-3 hepténone-3-5 vis-à-vis de l'Hypochlorite de soude, est en faveur de la constitution admise.

B. — Oxydation permanganique des cétones éthyléniques

Nous avons vu que Ekeley et Warren-Hove (loc. cit.) avaient oxydé, par le permanganate de potassium, la cétone éthylénique résultant de la condensation de la méthyléthylcétone par différents réactifs ; ils caractérisèrent l'acide carbonique et l'acide propionique ; c'est pourquoi ils attribuèrent à leur cétone la constitution d'une méthyl-3 hepténone-3-5.

Répétant cette oxydation sur les deux cétones isomères obtenues précédemment, nous avons constaté que la méthyl-3 hepténone-3-5 (provenant de la condensation de la méthyléthylcétone par les agents alcalins) donnait bien de l'acide carbonique et de l'acide propionique, mais que la cétone éthylénique, préparée par condensation chlorhy-

drique, donnait seulement de l'acide acétique, résultat confirmant la constitution que nous lui avons attribuée, celle d'une diméthyl-3-4 hexénone-3-5.

OXYDATION DE LA DIMÉTHYL-3-4 HEXÉNONE 3-5. — 32 gr. de cétone sont traités par 1.500 cmc. d'une solution contenant 80 gr. de permanganate de potassium et 10 gr. de soude caustique. On agite énergiquement et on maintient la température vers $+5^{\circ}$. Après séparation du bioxyde de manganèse, on constate que la liqueur incolore donne avec l'hypoiodite de soude un précipité d'iodoforme, indice très probable de la présence d'une méthylcétone. On évapore la liqueur jusqu'à commencement de cristallisation, on traite le résidu cristallin obtenu par 60 gr. d'acide phosphorique, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau selon le procédé de Frésenius pour le dosage de l'acide acétique dans l'acétate de chaux. On obtient ainsi 1.000 cmc. de distillat acide.

Pour étudier la composition de mélanges d'acides (mélanges peu complexes) résultant d'oxydations permanganiques ou chromiques, nous avons utilisé une méthode décrite par Behrens (1) basée sur les coefficients de partage des acides entre l'eau et l'éther ; sur les conseils de M. Charles, chef du laboratoire de recherches de la Société des Produits chimiques de Clamecy, nous avons employé le benzène à la place de l'éther.

Acidité du distillat précédent : 18,48 gr. en acide acétique par litre. On agite 50 cmc. de distillat avec 50 cmc. de benzène ; après repos, on décante et titre les acidités

(1) Zeit. analyt. Ch. (1926) 69, 97.

respectives des deux couches ; on trouve pour le benzène 0,48 gr. d'acide acétique par litre, pour la couche aqueuse 17,9 gr., soit un coefficient de partage de $\frac{0,48}{17,9} = 0,027$.

Le coefficient de partage, déterminé de la même façon sur une solution d'acide acétique pur à 19 gr. par litre, est de 0.030.

Les deux coefficients sont donc très voisins ; nous verrons plus loin que la présence d'acide propionique élève rapidement le coefficient ; nous sommes en droit de prévoir l'acide acétique dans le distillat.

Pour vérifier la présence de ce dernier, nous préparons le sel d'argent par double décomposition entre un certain volume de distillat neutralisé exactement par la soude, puis concentré, et une solution de nitrate d'argent. Après lavage, séchage sous vide, à l'abri de la lumière, on obtient le sel sur lequel on dose l'argent :

Substance : 0,6954 ; Ag : 0,4438 ; trouvé Ag % : 63,81 ; calculé pour $C^2H^3O^2Ag$: 64,67 ; calculé pour $C^2H^5O^2Ag$: 59,67.

Nous pouvons donc affirmer que l'oxydation permanganique de la diméthyl-3-4 hexénone-3-5 fournit principalement de l'acide acétique.

OXYDATION DE LA MÉTHYL-3 HEPTÉNONE-3-5. — On opère sur les mêmes quantités que pour la cétone précédente ; on constate, cependant, qu'il faut un peu plus de permanganate pour conserver une coloration rose au liquide réactionnel.

Le traitement est le même ; on constate que la liqueur donne aussi la réaction iodoformique et qu'au moment où l'on ajoute l'acide phosphorique, il y a effervescence,

indice de la formation d'acide carbonique. On obtient 500 cmc. de distillat titrant 21,24 gr. d'acides par litre, exprimés en acide acétique ; soit une quantité d'acides, exprimés en acide acétique, environ moitié moindre que dans le premier cas (10,62 au lieu de 18,48).

Le coefficient de partage, déterminé comme précédemment, est de 0,112; or, pour une solution d'acide acétique pur à 22 gr. par litre, il est de 0,04.

Le distillat contient donc, à côté peut-être, d'acide acétique, un acide supérieur. Tout le distillat est épuisé 5 fois par 50 cmc. de benzine ; les solutions benzéniques sont réunies, lavées une fois par 25 cmc. d'eau et neutralisées exactement par la soude demi-normale, en présence de phénolphtaléine ; la couche aqueuse sodique obtenue est concentrée au bain-marie et traitée par le nitrate d'argent à 5 %. Le sel d'argent est lavé et séché sous vide sulfurique ; à l'analyse il donne :

Substance : 0,7224 ; Ag : 0,4349 ; trouvé Ag % : 60,20 ; calculé pour $C^3H^5O^2Ag$: 59,67.

L'acide extrait par le benzène est donc principalement de l'acide propionique.

En faisant le sel d'argent sur l'eau traitée par le benzène et dosant le métal, on a :

Substance : 0,5216 ; Ag : 0,3343 ; trouvé Ag % : 64,09 ; calculé pour $C^3H^3O^2Ag$: 64,67.

En définitive, nous obtenons de l'acide carbonique, un peu d'acide acétique et surtout de l'acide propionique par oxydation de la méthyl-3 hepténone-3-5.

C. — Hydrogénation des cétones éthyléniques en cétones saturées

L'hydrogénation d'une cétone éthylénique, résultant de la condensation de la méthyléthylcétone, a été réalisée par Bodroux et Taboury (1) qui travaillaient catalytiquement avec le nickel. Ils obtinrent un liquide incolore, distillant entre 153° et 155°, de densité 0,820 à 24° et donnant une semicarbazone fondant à 102°.

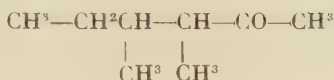
Ces chimistes avaient employé le carbure de calcium comme agent de condensation et ils assignèrent à la cétone saturée, la constitution d'une méthyl-3 heptanone-5 ; ils eurent raison, mais leurs arguments étaient sans valeur ; ils écartèrent, en effet, la formule en —CO—CH^3 sous prétexte que cette cétone saturée ne donnait pas de combinaison bisulfitique ; or, nous verrons que précisément la cétone en —CO—CH^3 n'en donne pas.

Nous avons hydrogéné les deux cétones éthyléniques, obtenues au cours des essais précédents, en travaillant catalytiquement sur le noir de platine.

L'hydrogénation pour les deux cétones est très régulière et la vitesse d'absorption est constante pendant la durée de l'opération. Nous prions M. le professeur Vavon d'accepter nos vifs remerciements pour l'accueil sympathique qui nous a été réservé dans son laboratoire et pour l'amabilité avec laquelle il nous a initié à la technique du noir de platine.

(1) Bull. Soc. Ch. (1909) 5, 950.

DIMÉTHYL-3-4 HEXANONE-5 :



On emploie : cétone éthylénique 42 gr. ; noir de platine 4 gr. ; hydrogène 8 litres ; temps 70 minutes. Après rectification, on obtient 34 gr. de cétone distillant à 152°-154°.

$$d_4^{15} : 0,833 ; n_D^{15} : 1,4186$$

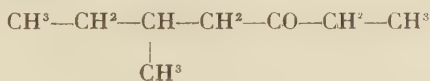
$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observée} \quad 38,77 \\ \text{calculée} \quad 39,15 \end{array} \right.$$

Semicarbazone. — On la prépare dans l'alcool méthylique à 50 % ; elle précipite d'elle-même ; les cristaux obtenus fondent à 118° ; ils sont très solubles dans l'alcool méthylique froid, très peu dans l'eau froide et très solubles dans l'eau bouillante. Par recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole ils fondent à 119°.

Substance : 0,2432 ; N : 49,3 cmc. à 22° et 758 mm. ; trouvé N % 22,9 ; calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{19}\text{ON}^3$: 22,7.

La cétone obtenue ne donne ni combinaison bisulfite, ni réaction iodoformique.

MÉTHYL-3 HEPTANONE-5 :



Cétone éthylénique employée : 42 gr. ; noir de platine 4 gr. ; hydrogène 7 lit. 750 ; temps 75 minutes. Après

rectification on obtient une fraction 154°-156° pesant 32 gr. ; liquide incolore, odeur agréable :

$$d_4^{15} : 0,825 : n_D^{15} : 1,4158$$

R. M. }	observée	38,91
	calculée	39,15

Semicarbazone. — Préparée, comme la précédente, en solution hydrométhyl-alcoolique, puis précipitation par l'eau. Le produit brut fond à 95° ; il est très soluble dans les solvants organiques, même le tétrachlorure de carbone, peu dans l'eau froide. Recristallisé dans l'eau, additionné de 15 % d'alcool méthylique, il fond à 101°.

Substance : 0,2105 ; N : 43 cmc. à 21° et 752 mm. ; trouvé N % 23,0 ; calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: 22,7.

Cette cétone ne donne ni combinaison bisulfique, ni réaction iodoformique.

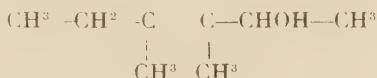
En résumé, nous avons obtenu deux cétones saturées différentes ; la cétone obtenue par Bodroux et Taboury s'identifie bien avec la méthyl-3 heptanone-5. Signalons que Guerbet (1) a obtenu une méthylhéptanone en oxydant l'alcool secondaire résultant de la *condensation* du butanol-2 à l'aide de son dérivé sodé ; la cétone ainsi obtenue bout à 161° et sa semicarbazone fond à 98° ; le point d'ébullition, sensiblement plus élevé que celui de la méthyl-3 heptanone-5 de constitution certaine, plaide peut-être en faveur d'une constitution différente pour la cétone de Guerbet.

(1) Bull. Soc. Ch. (1910) 7, 208.

D. — Hydrogénation des cétones éthyléniques en alcools saturés

L'hydrogénation a été réalisée en deux phases, la première par le sodium et l'éther humide et le mélange d'alcools saturé et éthylénique obtenu a été finalement hydrogéné dans une deuxième phase en présence de noir de platine.

DIMÉTHYL-3-4 HEXÉNOL-3-5 :

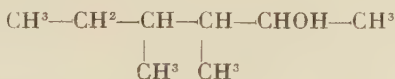


84 gr. de diméthylhexénone sont dissous dans 300 cmc. d'éther ; on place sous cette solution 425 cmc. d'eau et on ajoute peu à peu 90 gr. de sodium. Après traitement habituel on obtient 65 gr. d'une fraction bouillant à 164°-166°.

Liquide incolore, visqueux, à odeur camphrée.

Il décolore rapidement l'eau de brôme ; son allophanate n'a pas cristallisé. Nous verrons plus loin que ce produit n'est pas très pur et qu'il contient un peu d'alcool saturé.

DIMÉTHYL-3-4 HEXANOL-5 :



L'hydrogénation, sur noir de platine, de 80 gr. de l'alcool précédent demande 13 litres d'hydrogène qui sont

fixés en 2 heures $3/4$; or, 80 gr. d'alcool éthylénique en C^8 exigent 15 litres d'hydrogène si l'on compte pratiquement la molécule-gramme 24 litres ; l'alcool éthylénique précédent était donc impur ; mais cependant très riche en constituant non saturé.

L'alcool saturé obtenu bout à 164° - 167°

Substance : 0,2221 ; CO^2 : 0,5995 ; H^2O : 0,2614 ; trouvé C % 73,6 ; H % 14,0 ; calculé pour $C^8H^{18}O$: C % 73,84 ; H % : 13,84.

d_4^{15} : 0,840 ; n_D^{15} : 1,4325

R. M.	\	observée	40,20
	/	calculée	40,67

Cet alcool ne décolore plus l'eau de brôme qu'après un temps assez long ; son odeur camphrée est très accusée.

Allophanate. — Préparé selon la technique de Béhal. Repris par l'alcool méthylique et purifié, le produit fond à 176° ; cet allophanate est insoluble dans l'éther, le benzène ; très soluble dans l'alcool méthylique et dans l'acétone ; recristallisé dans le benzène, il fond à 182° .

Substance : 0,2326 ; N : 27,1 cmc. à 20° et 755 mm. ; trouvé N % 13,2 ; calculé pour $C^{10}H^{20}O^3N^2$: 12,96.

MÉTHYL-3 HEPTANOL-5. — 190 gr. de méthylhepténone sont dissous dans 450 cmc. d'éther ; on ajoute 600 cmc. d'eau et on traite par 150 gr. de sodium. Après la suite habituelle des opérations on obtient 98 gr. d'un produit distillant à 161° - 168° et un résidu sirupeux pesant 72 gr.

Une seconde rectification donne un liquide incolore, visqueux, distillant entre 165° et 167° ; décolorant l'eau de brôme.

Par hydrogénation sur le noir de platine, 75 gr. de ce produit fixent 7 litres d'hydrogène ; or, 75 gr. d'alcool éthylénique en C^8 exigent théoriquement 14 litres d'hydrogène (molécule-gramme comptée à 24 litres) ; il y aurait donc dans le produit précédent, bouillant à 165° - 167° , environ 50 % d'alcool éthylénique.

La rectification du produit d'hydrogénation donne 66 gr. l'alcool saturé bouillant à 165° - 167° ; liquide incolore, visqueux, ne possédant pas l'odeur camphrée de son isomère :

$$d_4^{15} : 0,830 ; n_D^{15} : 1,4282$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 40,31 \\ \text{calculée} & 40,67 \end{array} \right.$$

Allophanate. — Il cristallise 12 heures après sa préparation. Purifié par cristallisation, de chaud à froid, dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'éther de pétrole, il fond à 150° .

Substance : 0,2501 ; N : 29,5 cmc. à 22° et 752 mm. ; trouvé N % 13,2 ; calculé pour $C^{10}H^{20}O^3N^2$: 12,96.

Signalons que Guerbet (1) a obtenu le méthyl-3 heptanol-5 bouillant à 167° - 168° ; d_4 : 0,850 ; donc, à propriétés physiques très voisines de celles du nôtre.

En résumé, en hydrogénant les cétones éthyléniques provenant des deux genres de condensation de la méthyl-éthylcétone, on obtient deux alcools saturés qui ont pour caractéristiques :

(1) Bull. Soc. Ch. (1910) 7, 208 et (1912) 11, 280.

	P ^t Eb.	d_4^{15}	n_D^{15}	Allo- phanate
Diméthyl-3-4 hexanol-5	164°-167°	0,840	1,4325	F. 182°
Méthyl-3 heptanol-5 ...	165°-167°	0,830	1,4282	F. 150°

E. — Oxydation chromique des cétones saturées

La dégradation des cétones a été expérimentée maintes fois au moyen de l'acide chromique. On a pu déduire certaines règles qui, si elles ne sont point absolues, permettent, cependant, d'avoir une idée assez exacte de la structure de la chaîne carbonée étudiée.

Pour l'étude des produits acides de coupure, nous avons utilisé la méthode des coefficients de partage.

OXYDATION DE LA DIMÉTHYL-3-4 HEXANONE-5. — 64 gr. (1/2 molécule) de cétone sont traités par le mélange suivant :

Bichromate de potassium 150 gr ; acide sulfurique à 66° Baumé 200 gr. ; eau 700 gr.

Le tout est agité mécaniquement et chauffé de façon qu'on ait une douce ébullition ; après 16 heures de chauffage, on renverse le réfrigérant et on distille les acides formés.

Il passe, au début, une huile jaune ; on la sépare du distillat et on la traite par une solution de bicarbonate de soude ; la solution sodique est remplacée dans le ballon, tandis que l'huile insoluble est séchée sur chlorure de calcium, on a finalement :

Huile	30 gr.
Distillat acide	1.580 cmc.

L'huile séchée est rectifiée, elle passe entièrement entre 150° et 160°, c'est de la cétone inaltérée.

Le distillat contient 24,2 gr. d'acides calculés en acide acétique, par litre. Nous avons préparé, d'autre part, une solution d'acide acétique à 24 gr. par litre et une solution contenant des quantités équimoléculaires d'acides acétique et propionique dont le titre, exprimé en acide acétique, soit de 24 gr. par litre.

Les coefficients de partage de ces trois solutions ont été déterminés, on a obtenu :

Distillat	0,055
Acide acétique	0,042
Mélange des acides	0,164

On voit que les coefficients de partage pour la solution d'acide acétique pur et pour le distillat sont du même ordre de grandeur ; tandis que pour le mélange des deux acides il est trois fois plus grand.

Nous avons préparé le sel d'argent de l'acide contenu dans le distillat, l'analyse a donné :

Substance : 1.0035 ; Ag : trouvé 64,63 ; calculé pour $C^2H^3O^2Ag$: 64,67.

L'oxydation chromique de la diméthyl-3-4 hexanone-5 fournit donc principalement de l'acide acétique.

OXYDATION DE LA MÉTHYL-3 HEPTANONE-5. — 40 gr. de cétone ont été oxydés par le mélange suivant : bichromate

de potassium : 94 gr. ; acide sulfurique 125 gr. ; eau 450 gr. ; après traitement habituel, nous avons obtenu :

Huile	25 gr.
Distillat acide	1275 cmc.

Après séchage sur CaCl_2 l'huile distille entre 160° et 170° ; c'est de la cétone non oxydée.

Le distillat titre 15,9 gr. d'acides comptés en acide acétique par litre ; le coefficient de partage est de 0,66 ; nous sommes donc en présence d'acides à haute condensation en carbone.

Le distillat est épuisé 3 fois par 100 cmc. de benzène, les acidités de la couche aqueuse passent successivement de 15,9 0/00 à 12,3, puis 11,1 et 10,8. Les solutions benzéniques sont réunies, lavées par 25 cmc. d'eau et neutralisées par la soude demi-normale.

Le sel d'argent des acides extraits par le benzène est préparé et analysé :

Substance : 1,1442 ; trouvé Ag % : 49,0 ; calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Ag}$: 48,43.

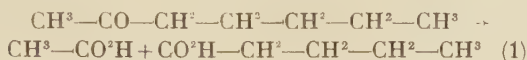
L'acide extrait par le benzène est très probablement en C^6 . La couche aqueuse épuisée par le benzène, ne doit contenir que des acides à faible condensation en carbone. On en neutralise une certaine quantité, concentre au bain-marie, puis prépare le sel d'argent.

Substance : 0,8318 ; trouvé Ag % 64,12 ; calculé pour $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Ag}$: 64,67.

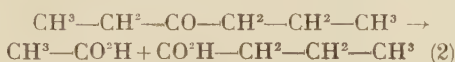
L'oxydation chromique de la méthyl-3 heptanone-5 donne donc principalement de l'acide acétique et un acide en C^4 .

En définitive, ces résultats concordent avec les règles connues qu'on peut résumer ainsi :

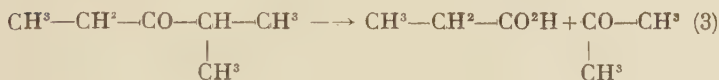
a) Par oxydation chromique d'une cétone, le carbone le moins hydrogéné, au voisinage du carbonyle, est d'abord hydroxylé, puis il y a rupture entre le groupe hydroxyle et le carbonyle :



b) Si les deux carbones soudés au carbonyle sont identiques, par exemple deux $\text{—CH}^2\text{—}$, le premier attaqué est celui qui fait partie de la chaîne la plus courte :



c) Certaines cétones, telle que l'éthylisopropylcétone, donnent un acide et une cétone de condensation en carbone plus faible :

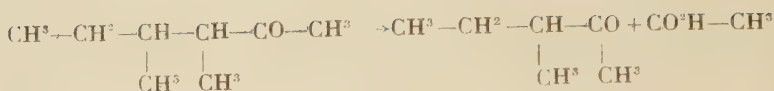


Si nous appliquons ces règles aux deux cétones saturées étudiées, on voit que la diméthyl-3-4 hexanone-5, doit donner de l'acide acétique et de la méthyl-3 pentanone-4 :

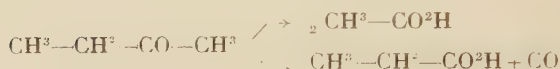
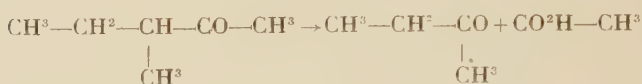
(1) Ann. der Ch. (1872) 161, 279.

(2) J. prakt. Ch. (1891) 44, 257.

(3) Ber. (1873) 6, 146.

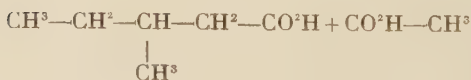
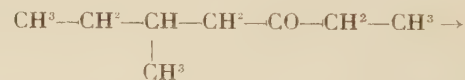


Puis la méthyl-3 pentanone-4 donnera, à son tour, de l'acide acétique et de la méthyléthylcétone; cette dernière conduisant à un mélange de beaucoup d'acide acétique et un peu d'acide propionique :



On constate, en effet, que la diméthyl-3-4 haxanone-3 fournit par oxydation de l'acide acétique surtout, à côté d'un peu d'un autre acide.

La méthylheptanone-5 doit donner principalement de l'acide acétique et de l'acide méthyl-3 pentanoïque :

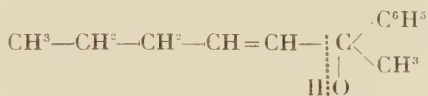


ce qui concorde avec les résultats expérimentaux.

F. — Détermination de la constitution d'une cétone par coupure cétonique du phénylcarbinol tertiaire correspondant.

(Application à la diméthyl-3-4 hexénone-3-5)

MM. Grignard et Dubien (1) ont montré que le phényl-1 méthyl-1 hexénol-2-1, distillé sous une pression de 50 m/m. se coupe en un carbure éthylénique et en acétophénone :



MM. Grignard et Chambret ont ensuite généralisé le phénomène (2). Donc, si par coupure du produit résultant de l'action du bromo-benzénemagnésium sur notre diméthylhexénone, on obtient de l'acétophénone, ceci est une preuve de plus en faveur de la constitution en $-\text{CO}-\text{CH}^3$; c'est ce que nous avons réalisé.

DIMÉTHYL-3-4 PHÉNYL-2 HEXÉNOL-3-2 :



L'action du bromure de phénylmagnésium donne un rendement de 38 % en alcool ; liquide très visqueux, à odeur agréable, bouillant à 123°-124° sous 5 m/m.

(1) Ann. de Ch. (1924) 2, 298.

2) C. R. (1926) 182, 299.

Substance : 0,1874 ; CO^2 0,5657 ; H^2O 0,1673 ; trouvé C % 82,3 ; H % 9,9 ; calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}$: C % 82,4 ; H % 9,8.

d_4^{15} : 0,970 ; n_D^{15} : 1,5253

R. M. {	observée	64,5
	calculée	64,3

RÉACTION DE COUPURE. — 40 gr. d'alcool sont distillés lentement sous 80 m/m. ; il passe entre 60° et 170° un distillat pesant 25 gr. ; ce distillat peu coloré possède une odeur intense d'acétophénone ; avec le nitroprussiate de soude il donne une coloration bleue.

La semicarbazone fournie par le liquide constitue un produit gommeux qui, séché sur porcelaine poreuse, donne des écailles fondant à 195° et à 203° après une cristallisation dans l'alcool méthylique pur ; le dosage de l'azote a donné :

Substance : 0,1732 ; N : 35,9 cmc. à 15° et 750 mm. ; trouvé N % 23,9 ; calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{ON}^3$: 23,7.

De plus, parties égales de cette semicarbazone avec celle de l'acétophénone de synthèse donnent un mélange fondant à 202°-203°.

La coupure cétonique du diméthyl-3-4 phényl-2 hexé-
nol-3-2 donne bien de l'acétophénone.

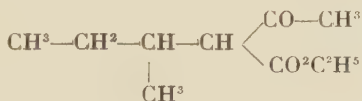
CHAPITRE III

Pour compléter l'identification de nos cétones, il était intéressant d'en réaliser la synthèse ; nous n'avons pu le faire avec succès que sur les cétones saturées ; ces dernières se sont montrées identiques à celles obtenues par hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques de condensation ; il en résulte que la position de la fonction cétone sur la chaîne carbonée est confirmée une fois de plus.

A. — Synthèse de la diméthyl-3-4 hexanone-5

Pour cette synthèse nous avons utilisé la voie suivante : éther acétylacétique, sec. butylacétylacétate d'éthyle, méthyl-sec butylacétylacétate d'éthyle, diméthylhexanone.

SEC. BUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE :

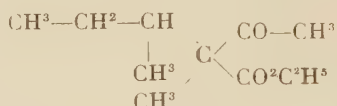


Cet éther a été préparé par action de l'iodure de butyle

secondaire sur l'acétylacétate d'éthyle sodé par Bouveault et Locquin (1) et par Clarke (2). Il bout d'après ces savants à 210°-212° sous la pression normale et à 111°-112° sous 19 m/m.

Nous l'avons préparé par action du bromure de butyle secondaire sur l'acétylacétate d'éthyle sodé ; le rendement est faible (25 %). Il distille à 72°-74° sous 4 m/m.

MÉTHYL-SEC. BUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE :



Cet éther ne semble pas avoir été décrit ; nous l'avons obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'éther précédent ; liquide incolore, à odeur fruitée, distillant à 78°-79° sous 3 m/m ; d_4^{22} : 0,977.

DIMÉTHYL-3-4 HEXANONE-2. — 85 gr. de l'éther précédent sont traités à l'ébullition par 500 cmc. de potasse caustique à 12 % pendant 24 heures. La couche supérieure est décantée, lavée et séchée sur sulfate de sodium. Par rectification on obtient 20 gr. de produit bouillant entre 150° et 160° et 8 gr. de résidus.

Par une nouvelle rectification on obtient 16 gr. d'un liquide incolore bouillant à 152°-155°, à odeur agréable,

Substance : 0,2134 ; CO^2 0,5845 ; H^2O 0,2687 ; trouvé C % 74,7 ; H % 12,7 ; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$: C % 75,0 ; H % 12,5.

$$d_4^{15} : 0,832 ; n_D^{15} : 1,4182$$

(1) Bull. Soc. Ch. (1906) 35, 963.

(2) Jl. Amer. Ch. Soc. (1908) 30, 1149.

Semicarbazone. — Se fait très facilement ; après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, additionné de 10 % de chloroforme, elle fond à 119°.

Substance : 0,1831 ; N : 36,7 cmc. à 19° et 754 mm. ; trouvé N % 22,86 ; calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: 22,7.

Nous n'avons pas recherché dans les eaux-mères de la saponification du méthyl-sec. butylacétylacétate d'éthyle s'il y avait du diméthyl- α - β -pentanoate de sodium.

En résumé la diméthyl-3-4 hexanone-5 de synthèse et celle préparée par hydrogénation catalytique de la diméthyl-3-4 hexénone-3-5 sont identiques ; on a en effet :

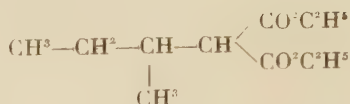
	P. Eb.	d_4^{15}	n_D^{15}	Semicarbazone P. F.
Cétone de condensation	152°-154°	0,833	1,4186	119°
Cétone de synthèse	152°-155°	0,832	1,4182	119°

B. — Synthèse de la méthyl-3 heptanone-5

Pour réaliser la synthèse de cette cétone nous avons suivi le chemin suivant :

Sec. butylmalonate d'éthyle, acide sec. butylmalonique, acide méthyl-3 pentanoïque, chlorure de méthyl-3 pentanoyle, méthyl-3 heptanone-5 ; le passage du chlorure de méthyl-3 pentanoyle à la cétone se faisant par action de l'iodure de zinc-éthyle.

SEC. BUTYLMALONATE D'ÉTHYLE :



Cet éther a déjà été préparé par van Romburgh (1) à l'aide de l'iodure de butyle secondaire. Nous l'avons préparé par action du bromure de butyle secondaire sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle ; après six heures de chauffage du mélange suivant : sodium 46 gr., alcool méthylique pur 600 cmc., éther malonique 320 gr., bromure de butyle secondaire 280 gr., on chasse l'alcool, puis on ajoute 200 cmc. d'eau ; la couche supérieure est décantée et l'on extrait la couche inférieure par l'éther ordinaire ; la couche supérieure et les solutions éthérées sont réunies, puis l'on chasse l'éther.

Il est inutile d'isoler cet éther pour les traitements qui suivent.

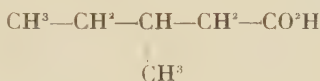
ACIDE SEC. BUTYLMALONIQUE. — Le résidu précédent est traité par 450 cmc. de soude à 36° Baumé et l'on chauffe à reflux ; il se fait un précipité savonneux qu'on dissout à l'aide de 500 cmc. d'eau ; après une heure de chauffage le contenu du ballon est homogène et limpide ; la saponification est terminée. La liqueur sodique est traitée par 600 cmc. d'acide chlorhydrique à 18° Baumé. On épuise par 1.000 cmc. d'éther, la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium et distillée jusqu'à ce que les vapeurs sortent à 130° ; l'éther et l'alcool sont ainsi chassés.

(1) Rec. trav. Ch. P. B. (1887) 6, 152.

Après refroidissement le résidu coloré en jaune devient visqueux, il possède une odeur peu agréable.

L'acide pur n'a pas été isolé, l'opération étant inutile ; signalons qu'il a été obtenu par van Romburgh (loc. cit.) et qu'il fond à 76°.

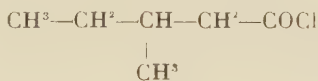
MÉTHYL-3 PENTANOÏQUE :



Cet acide déjà obtenu par Kulisch (1) et par Bentley (2) a été préparé comme il suit : le résidu précédent est placé dans un ballon de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant ascendant, chauffé au bain d'huile à 190°. Dès 180°, on constate un dégagement d'acide carbonique et après trois heures de chauffage toute réaction est terminée. Le produit résiduaire est plus fluide et possède une odeur moins désagréable qu'avant décomposition.

Par rectification on obtient une fraction 185°-195° pesant 97 gr., soit un rendement de 41% de la théorie à partir de l'éther malonique.

CHLORURE DE MÉTHYL-3 PENTANOÏLE :



Ce composé a été préparé par action du chlorure de thionyle sur l'acide précédent.

(1) Monatsh. für Ch. (1893) 14, 561.

(2) Chem. Soc. (1895) 67, 267.

193 gr. d'acide et 450 gr. de chlorure de thionyle sont placés dans un ballon de 2 litres, muni d'un bon réfrigérant ascendant ; le mélange des deux réactifs se fait avec abaissement de température et la réaction se déclanche immédiatement ; pour la parfaire on chauffe doucement jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Une première rectification donne une fraction 120°-145° et un résidu insignifiant ; une seconde distillation fournit 151 gr. de chlorure bouillant à 142°-144°.

Ce chlorure d'acide, non encore décrit, se présente comme un liquide très mobile, fumant légèrement à l'air, possédant une odeur très désagréable.

Analyse :

Cl % ; trouvé 26,0 ; calculé pour $C^6H^{11}OCl$: 26,4.

MÉTHYL-3 HEPTANONE-5. — Un couple zinc-cuivre préparé selon les indications de Job et Reich (1) avec 130 gr. de zinc en fins copeaux et 12 gr. de poudre de cuivre est recouvert de 156 gr. d'iodure d'éthyle et de 200 cmc. de benzène ; la réaction est amorcée par 2 cmc. d'acétate d'éthyle.

Après 8 heures d'ébullition, on décante et traite le liquide par 135 gr. de chlorure de méthyl-3 pentanoyle ; la réaction est extrêmement vive ; on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, puis on décante. La couche benzénique est lavée une fois à l'eau, puis elle est séchée sur sulfate de sodium ; par rectification on obtient une fraction 150°-160° qui donne finalement 65 gr. de cétone bouillant à 156°-157°, soit un rendement de 50 % de la théorie.

(1) Bull. Soc. Ch. (1923) 33, 1414.

La cétone ainsi préparée se présente comme un liquide incolore, très mobile, à odeur menthée peu agréable.

$$d_4^{15} : 0,834 ; n_D^{15} : 1,4148$$

Ces valeurs semblent indiquer que le produit est impur, nous verrons plus loin sa purification.

Semicarbazone. — Le produit brut fond à 90° , il est imprégné d'une huile difficile à enlever ; on sèche la substance brute, sous vide, puis on la lave à l'éther de pétrole ; on obtient ainsi des cristaux qui fondent à 97° ; par recristallisation dans l'eau, additionnée de 10 % d'alcool méthylique, ils fondent à 102° .

Substance : 0,1732 ; N : 34 cmc. à 14° et 755 mm. ; trouvé N % 22,9 ; calculé pour $C^8H^{19}ON^3$: 22,7.

Purification de la cétone. — 45 gr. de cétone brute sont transformés en semicarbazone ; après séchage et lavage à l'éther de pétrole on obtient 50 gr. de produit purifié fondant à 98° .

Par hydrolyse, au moyen de 500 cmc. d'acide oxalique à 20 %, selon la technique de Meerwein, on obtient 35 gr. de cétone distillant à $156^\circ,5-157^\circ,5$.

Substance : 0,2232 ; CO^2 : 0,6109 ; H^2O 0,2559 ; trouvé C % 74,65 ; H % 12,7 ; calculé pour $C^8H^{16}O$; C % 75,0 ; H % 12,5.

$$d_4^{15} : 0,825 ; n_D^{15} : 1,4159$$

Par conséquent la méthyl-3 heptanone-5 de synthèse et celle préparée par hydrogénation catalytique de la méthyl-

hepténone de condensation alcaline de la méthyléthylcétone, sont identiques ; on a en effet :

	P ^o Eb.	α_L^{45}	n_D^{45}	Semicarbazone
Cétone de synthèse	156°,5-157°,5	0,825	1,4159	F. 102°
Cétone de condensation	154°-156°	0,825	1,4158	F. 101°-102°

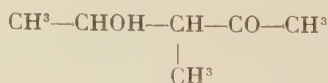
C. — Essai de synthèse de la diméthyl-3-4 hexénone 3-5

Nous avons essayé de préparer synthétiquement cette cétone par le processus suivant :

Méthyléthylcétone → méthyl-3 pentanolone-2-4 → méthyl-3 penténone-2-4 → méthyl-3 pentanone 4 → déméthyl-3-4 hexinol-5-4 → diméthyl-3-4-hexanolone-4-5 → diméthyl-3-4 hexénone-3-5.

Malheureusement la déshydratation de l'avant-dernier terme, la diméthyl-3-4 hexanolone-4-5, n'a donné que des traces d'une cétone éthylénique dont la semicarbazone possède un point de fusion voisin de celui de la semicarbazone de la diméthylhexénone de condensation ; le résultat est trop incertain pour en tirer une conclusion valable ; nous exposerons, cependant, les travaux effectués dans cette voie, de nouveaux composés ayant été obtenus.

MÉTHYL-3 PENTANOLONE-2-4 :



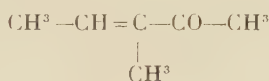
La méthode de condensation déjà appliquée par nous (1) à la méthylpropylcétone, a été utilisée. Ce composé, déjà obtenu par Salkind (2), est préparé avec un bon rendement de la façon suivante :

1.200 gr. de méthyléthylcétone, additionnés de 50 cmc. de potasse alcoolique 3 N, sont refroidis entre 5° et 10°. On ajoute en 4 heures, et en agitant constamment, 240 gr. d'aldéhyde acétique. Après neutralisation de l'alcali par de l'acide oxalique et filtration du précipité d'oxalate de potassium, on rectifie, d'abord sous pression normale jusqu'à 85°, puis sous pression réduite et l'on recueille entre 61° et 64° sous 3 m/m., un liquide visqueux, incolore, passant à 62°-63° sous 3 m/m. par une seconde rectification. Rendement 300 gr. ; on récupère en outre 600 gr. de cétone initiale.

$$d_4^{15} : 0,962 ; n_D^{15} : 1,4357$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 31,50 \\ \text{calculée} & 31,44 \end{array} \right.$$

MÉTHYL-3 PENTÉNONE-2-4 :



Cétone non encore décrite ; elle est obtenue par déshydratation du cétol précédent (distillation en présence d'une trace d'iode). Le produit ainsi préparé distille à 136°-138°, c'est un liquide mobile, légèrement coloré en jaune ; l'opération se fait avec un rendement de 90 % de la théorie.

(1) Bull. Soc. Ch. (1927) 41, 325.

(2) J. Russ. phys. Ch. (1905) 37, 484.

Substance : 0,2106 ; CO² 0,5645 ; H²O 0,1980 ; trouvé C % 73,2 ; H % 10,4 ; calculé pour C⁶H¹⁰O : C % 73,46 ; H % 10,2.

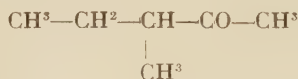
d_4^{15} : 0,874 ; n_D^{15} : 1,4480

R. M. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{calculée} & 29,45 \\ \text{observée} & 30,0 \end{array} \right.$

Semicarbazone. — Se forme immédiatement après le mélange des réactifs ; recristallisée dans l'alcool méthylique, elle fond à 199°.

Substance : 0,2131 ; N : 52,8 cmc. à 26° et 755 mm. ; trouvé N % : 27,3 ; calculé pour C⁷H¹³ON³ : 27,16.

MÉTHYL-3 PENTANONE-2 :



L'hydrogénation de la cétone éthylénique précédente, réalisée sur le noir de platine, est accompagnée d'une réduction partielle du CO, ce qui donne finalement un rendement en cétone saturée de 68 % de la théorie.

Liquide incolore, bouillant à 117°-119°, point d'ébullition déjà donné par différents auteurs (1).

Semicarbazone. — Elle fond, après recristallisation dans l'eau, additionnée d'un peu d'alcool méthylique, à 96°, point donné déjà par Blaise et Courtot (2).

Signalons que cette cétone fournit par hydrogénation au moyen du sodium et de l'éther humide le méthyl-3

(1) Ann. der Ch. (1883) 219, 308.

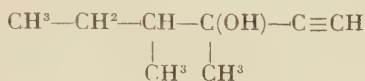
J. Russ. phys. Ch. (1886) 18, 711.

Ber. (1901) 34, 2865.

(2) C. R. (1905) 140, 371.

pentanol-2 bouillant à 132°-133°, avec un rendement de 64 % de la théorie et que par action de 430 cmc. d'acide bromhydrique ($d=1,49$) sur 130 gr. de cet alcool, nous avons obtenu 75 gr. d'un liquide bouillant à 69°-70°, $d_4^{15} : 0,705$, absorbant le brome, et qui est très certainement le méthyl-3 pentène-3 ; l'alcool a donc été déshydraté, cas assez rare chez les alcools secondaires.

DIMÉTHYL-3-4 HEXINOL-5-4 :



La fixation de l'acétylène sur les cétones sodées a été rendue pratique grâce aux travaux de MM Locquin et Sung (1). Nous avons suivi le processus indiqué par ces auteurs. L'attaque de l'amidure de sodium par la cétone précédente est très lente ; grâce à l'agitation mécanique on arrive, cependant, à soder intégralement la cétone. La fixation de l'acétylène a été réalisée sous une pression moyenne de 800 gr., en opérant dans des bouteilles à eau de Seltz transformées pour la circonstance, et en utilisant comme générateur d'acétylène, une bouteille d'acétylène dissous qu'on trouve facilement dans le commerce.

Avec 100 gr. (1 molécule) de cétone, nous avons obtenu 87 gr. d'alcool acétylénique, soit un rendement de 69 % de la théorie.

Liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 153°-154°.

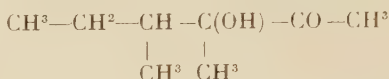
(1) Bull. Soc. Ch. (1924) 35, 597.

Substance : 0,2232 ; CO² : 0,6203 ; H²O : 0,2210 ; trouvé C % 75,8 ; H % 11,0 ; calculé pour C⁸H¹⁴O : C % 76,2 ; H % 11,1.

$$d_4^{15} : 0,874 ; n_D^{15} : 1,4431$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 38,22 \\ \text{calculée} & 38,66 \end{array} \right.$$

DIMÉTHYL-3-4 HEXANOLONE-4-5 :



Suivant toujours le procédé de MM. Locquin et Sung, nous avons hydraté l'alcool acétylénique précédent, au moyen du sulfate acide de mercure ; 190 gr. d'alcool ont donné 145 gr. de cétol passant à 64°-65° sous 7 m/m.

Liquide incolore, visqueux, peu odorant.

Substance : 0,2543 ; CO² : 0,6177 ; H²O : 0,2595 ; trouvé C % 66,3 ; H % 11,3 ; calculé pour C⁸H¹⁶O² ; C % 66,66 ; H % 11,11.

$$d_4^{19} : 0,928 ; n_D^{19} : 1,4332$$

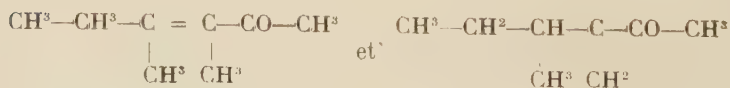
$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 40,34 \\ \text{calculée} & 40,68 \end{array} \right.$$

Semicarbazone. — Recristallisée dans l'eau, additionnée d'un peu d'alcool méthylique, elle fond à 179°.

Substance : 0,2004 ; N : 38,4 cmc. à 26° et 755 mm. ; trouvé N % 21,1 ; calculé pour C⁹H¹⁸O²N³ : 20,85.

DÉSHYDRATATION DE LA DIMÉTHYL-3-4 HEXANOLONE-4-5. —

La déshydratation du cétol précédent doit conduire, soit à l'une des deux cétones éthylniques suivantes, soit au mélange des deux :



Pour réaliser cette déshydratation nous avons d'abord expérimenté le procédé indiqué par Blaise et Hermann (1, pour l' α -hydroxydiisopropylcétone, consistant en l'action de l'acide sulfurique à 50 % à la température du bain-marie ; le résultat fut négatif, la cétone reste inaltérée ; puis nous avons appliqué la technique de MM. Locquin et Heilmann (2).

123 gr. de cétol sont traités, à -5° , en agitant, par 400 gr. d'acide sulfurique à 8 % de SO^3 ; le produit réactionnel est entraîné à la vapeur d'eau ; on obtient un peu d'un liquide jaune, tandis qu'une résine abondante reste dans le ballon. Le liquide jaune séché sur sulfate de sodium, donne par rectification 6 gr. d'une substance passant à 150° - 160° . Le rendement est donc très mauvais ; ne possédant plus de matière première nous n'avons pas pu poursuivre les essais.

Transformée en semicarbazone, cette fraction donne après plusieurs recristallisations dans le tétrachlorure de carbone, un produit fondant vers 155° .

Un dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1985 ; N : 39,6 cmc. à 18° et 762 mm. ; trouvé N % : 23,1 ; calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{ON}^3$: 22,95.

(1) Ann. de Ch. (1910), 20, 177.

(2) Thèse Lyon, 1928, p. 17.

C. R. (1928) 186, 705.

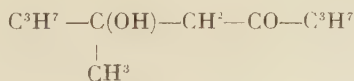
Bull. Soc. Ch. (1929).

TROISIEME PARTIE

CONDENSATION DE LA MÉTHYLPROPYLCÉTONE

La condensation de la méthylpropylcétone a été déjà étudiée par Descudé (1) qui utilisa comme agent de condensation le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc ; il obtint une cétone éthylénique bouillant à 196° 200°, à laquelle il attribua la constitution de la méthyl-4 nonénone-4-6.

Franke et Köhler (2) par action de la lessive de soude concentrée, à froid, préparèrent de petites quantités du cétoï :



(1) Ann. de Ch. (1903) 29, 314.

(2) Ann. der Ch. (1923), 433, 314.

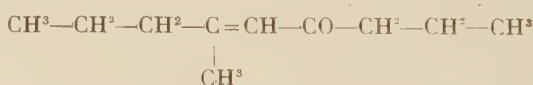
et à l'aide de l'éthylate de sodium, la méthyl-4 nonénone-4-6 bouillant à 198°-204°.

Locquin et Sung (1) ont obtenu une cétone éthylénique en C¹⁰H¹⁸O, en faisant agir l'amidure de sodium sur la méthylpropylcétone, ils n'en donnèrent pas la constitution, émettant l'hypothèse de la formation possible de deux isomères.

Plus récemment, Grignard et Fluchaire (2) condensèrent la méthylpropylcétone à l'aide des alcoolates magnésiens mixtes et obtinrent en grosse quantité le cétol qui, par déshydratation fournit la cétone éthylénique bouillant à 202° et à laquelle ils attribuèrent la constitution de la méthyl-4 nonénone-4-6.

Encouragé par les résultats obtenus avec la méthyléthylcétone nous espérions obtenir, avec la méthylpropylcétone, également deux cétones éthyléniques, il n'en a cependant rien été ; dans tous les cas, quel que soit l'agent de condensation employé, il ne s'est formé que la méthyl-4 nonénone-4-6 ou son cétol.

MÉTHYL-4 NONÉNONE-4-6 :



Liquide incolore, à odeur fruitée agréable, bouillant à 198°-200°, et à 77°-79° sous 7 m/m. Nous donnons ses autres constantes plus loin.

Elle ne donne pas de semicarbazone, ni combinaison bisulfite ; sa constitution a été établie par oxydation permanganique et par oxydation chromique de la cétone saturée correspondante.

(1) Bull. Soc. Ch. (1924) 35, 604.

(2) Ann. de Ch. (1928) 9, 29.

CHAPITRE PREMIER

A. — Condensation par l'acide chlorhydrique

Profitant de l'expérience acquise à l'occasion de la condensation de la méthyléthylcétone, nous avons opéré de la façon suivante :

Dans 430 gr. de cétone (1), soit 5 molécules-grammes, on dissout 125 gr. d'acide chlorhydrique sec (3, 4 mol.) ; on abandonne à 20° pendant 48 heures ; le liquide brun obtenu est traité par 150 cmc. d'eau ; la couche légère est décantée et séchée sur chlorure de calcium ; la méthylpropylcétone, en excès, est chassée sous 55 m/m. de pression et le résidu est rectifié sous 8 m/m. ; on obtient ainsi une fraction passant à 94°-97° et pesant 145 gr.

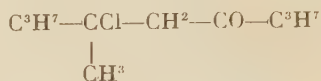
Cette fraction constitue un liquide légèrement coloré en rose qui brunit peu à peu, il fume légèrement à l'air.

$$d_4^{20} : 0,942$$

(1) Cette cétone a été retirée des huiles d'acétone, elle bout à 101°-103°.

Le dosage du chlore indique une teneur de 16,1 % alors que la formule $C^{10}H^{10}OCl$ exige 18,3 %.

Il est probable que la méthyl-4 chloro-4 nonanone-6 :



se décompose partiellement au cours de la distillation.

Pour obtenir la cétone éthylénique, il suffit de faire bouillir ce dérivé chloré avec un léger excès de solution alcoolique de soude ; après lavage à l'eau et rectification, on obtient sous 6 m/m 105 gr. de cétone bouillant à 76°-77°.

Le coefficient de transformation est de 27 % ; on récupère, en outre, 270 gr. de méthylpropylcétone.

Substance : 0,2615 ; CO^2 : 0,7640 ; H^2O 0,2786 ; trouvé C % 77,8 ; H % 11,8 ; calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C % 77,92 ; H % 11,69.

$$d_4^{15} : 0,867 ; n_D^{15} : 1,4508$$

$$R. M. \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 47,80 \\ \text{calculée} & 47,92 \end{array} \right.$$

B. — Condensation par le méthylate de sodium

35 gr. de sodium sont dissous dans 500 cmc. d'alcool méthylique pur ; on ajoute 800 gr. de méthylpropylcétone et on chauffe à reflux, au bain-marie, pendant 3 heures 1/2. On abandonne 12 heures, puis on ajoute 1.500 cmc. d'eau ; la couche supérieure, fortement colorée en rouge, est décantée, puis séchée sur carbonate de potas-

sium et rectifiée. On recueille, sous pression ordinaire, une certaine quantité de cétone initiale non transformée, puis, sous 7 m/m., une fraction 77°-79°, pesant 132 gr.

Liquide incolore, odeur fruitée.

Substance : 0,2422 ; CO² 0,6904 ; H²O 0,2563 ; trouvé C % 77,7 ; H % 11,8 ; calculé pour C¹⁰H¹⁸O : C % 77,92 ; H % 11,69.

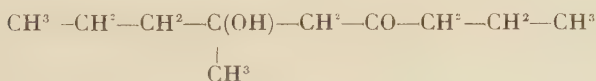
$$d_4^{16} : 0,852 ; n_D^{16} : 1,4513$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observée } 48,7 \\ \text{calculée } 47,92 \end{array} \right.$$

C. — Condensation par la baryte

Nous avons utilisé la baryte anhydre qui nous a conduit au cétol correspondant. En employant le dispositif déjà décrit, 40 gr. de baryte et 400 gr. de cétone, nous avons obtenu, après 32 heures de chauffage, 10 gr. de cétol et après 60 heures de chauffage 18 gr. de ce même produit, soit 2,5 et 4,5 % de coefficient de transformation.

MÉTHYL-4 NONANOLONE-4-6 :



déjà décrit par Grignard et Fluchaire (loc. cit.), bout à 110°-111° sous 15 m/m. ;

$$d_4^{15} : 0,909 ; n_D^{15} : 1,4425$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observée } 50,12 \\ \text{calculée } 49,91 \end{array} \right.$$

Par déshydratation au moyen de l'acide sulfurique il conduit à la cétone éthylénique.

CHAPITRE II

A. — Oxydation permanganique de la méthyl-4 nonénone-4-6

Cette opération réalisée sur la cétone de condensation chlorhydrique et sur la cétone de condensation alcaline a été exécutée d'une manière analogue à l'oxydation des cétones dérivées de la méthyléthylcétone. Nous avons employé :

Cétone	39 gr. (1/4 mol.)
Eau	2000 cmc.
MnO ⁴ K	100 gr.
Soude	8 gr.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

	Cétone de Condensation chlorhydrique	Cétone de Condensation alcaline
Action de PO ⁴ H ³ sur les sels alcalins	Effervescence	Effervescence
Volume du distillat acide	500 cmc.	500 cmc.
Acidité du distillat en CH ³ CO ² H %	29,4	30,84
Coefficient de partage avec le C ⁶ H ⁶	0,37	0,411

On en conclut :

Dans les deux cas l'oxydation permanganique donne de l'acide carbonique ; les quantités d'acides formés sont les mêmes, exprimées en acide acétique, elles correspondent à la formation d'une molécule d'un acide pour une molécule de cétone et ces acides sont très probablement de même condensation en carbone car leurs coefficients de partage sont très voisins.

Une partie de chacune des solutions aqueuses acides a été saturée exactement par la soude et, par double décomposition, les sels d'argent ont été préparés ; à l'analyse ils ont donné :

1^{er} cas. — Substance : 1.016 gr. ; Ag : 0,568 ; trouvé Ag % 55,9 ; calculé pour $C^4H^7O^2Ag$: 55,3.

2^e cas. — Substance : 0,984 ; Ag : 0,5424 ; trouvé Ag % 55,1 ; calculé pour $C^4H^7O^2Ag$: 55,3.

L'acide formé par oxydation permanganique des deux cétones est de l'acide butyrique.

Or, par oxydation permanganique de la méthyl-4 nonénone-4-6 on doit normalement obtenir du CO^2 et de l'acide butyrique.

B. — Hydrogénation catalytique de la méthyl-4 nonénone-4-6

MÉTHYL-4 NONANONE-6 :



Cette hydrogénation a été faite sur les deux catégories

de cétones, à l'aide du noir de platine. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	Cétone de Condensation chlorhydrique	Cétone de Condensation alcaline
Poids de cétone éthylénique	72 gr.	77 gr.
Poids de catalyseur	4 gr.	4 gr.
Volume d'hydrogène absorbé	11 l.	11 l. 5
Temps	1 h. 50 m.	2 h.
Poids de cétone saturée ...	55 gr.	58 gr.
Point d'ébullition	72-73° sous 7 $\frac{m}{m}$ 190-191° sous 745 $\frac{m}{m}$	73-74° sous 8 $\frac{m}{m}$ 190-192° sous 745 $\frac{m}{m}$
d_4^{15}	0,831	0,832
n_D^{15}	1,4264	1,4265
Rm. observée	48,2	48,0
Rm. calculée	48,39	48,39

Les deux cétones constituent des liquides incolores, possédant la même odeur rappelant celle de la banane, elles forment un seul composé.

Nous n'avons obtenu ni semicarbazone, ni combinaison bisulfite.

C. —Oxydation chromique de la méthyl-4 nonanone-6

52 gr. de chacune des cétones saturées précédemment obtenues ont été oxydés par le mélange sulfochromique suivant :

SO^4H^2	170 gr.
Eau	470 gr.
$Cr^2O^7K^2$	100 gr.

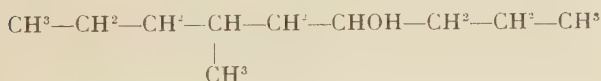
Après distillation des produits réactionnels nous avons obtenu :

	Cétone de Condensation chlorhydrique	Cétone de Condensation alcaline
Poids de cétone récupérée ..	29 gr.	32 gr.
Poids de cétone oxydée ...	23 gr.	20 gr.
Volume de distillat acide..	1250 cmc.	1000 cmc.
Acidité du distillat, CH ³ CO ² - H %	11,7 gr.	13,2 gr.
Coefficient de partage avec C ⁶ H ⁶	0,33	0,375

Ces résultats montrent que l'oxydation chromique des deux cétones se fait de la même façon dans les deux cas ; les quantités d'acides obtenus sont semblables et ces acides sont analogues puisque leur coefficient de partage est le même

D. — Hydrogénation de la méthyl-4 nonanone-6

MÉTHYL-4 NONANOL-6 :



77 gr. de cétone saturée hydrogénée au moyen de 45 gr. de sodium ont donné 35 gr. d'alcool bouillant à 86°-87° sous 7 m/m. ; cet alcool constitue un liquide visqueux, incolore, à odeur de banane.

$$d_4^{20} : 0,836 ; n_D^{20} : 1,4379$$

R. M.	observée	49,60
	calculée	49,90

L'allophanate n'a pas cristallisé.

QUATRIEME PARTIE

CONDENSATION D'AUTRES CÉTONES par L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

CHAPITRE PREMIER

Condensation des méthylbutylcétones

La condensation de la méthylpropylcétone par la baryte se fait avec un coefficient de transformation très faible, il est donc inutile de l'employer pour d'autres cétones plus condensées ; mais on peut espérer que l'acide chlorhydrique donnera encore des résultats intéressants sur les homologues supérieurs, et en particulier, sur la méthylbutylcétone.

Comme il existe quatre isomères $\text{CH}^3\text{—CO—C}^4\text{H}^9$, on

peut aussi étudier l'influence de la ramification de la chaîne sur la condensation.

Examinons d'abord la préparation des matières premières.

MÉTHYL N-BUTYL CÉTONE. — Cette cétone a été préparée par saponification du n-propylacétylacétate d'éthyle, selon le procédé de Bouveault et Locquin (1).

400 gr. d'éther sont ajoutés à 1.000 cmc. d'acide sulfurique, à 66° Baumé, et chauffés au bain-marie, à 85° ; il se dégage immédiatement du gaz carbonique ; on chauffe pendant un quart d'heure, puis on refroidit et l'on verse dans 4 litres d'eau ; la cétone formée est entraînée à la vapeur d'eau ; on obtient ainsi, après rectification, 165 gr. de produit bouillant à 128°-129° ; soit un rendement de 71 % de la théorie.

MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE. — Nous l'avons obtenue par hydrogénation de l'oxyde de mésityle sur le noir de plaine.

MÉTHYL SEC-BUTYL CÉTONE. — Elle a été préparée comme déjà décrit p. 72.

MÉTHYL TERTIOBUTYL CÉTONE. — La pinacoline a été obtenue par déshydratation de la pinacone suivant le procédé de Richard et Langlais (2).

(1) Bull. Soc. Ch. (1904) 31, 1156.

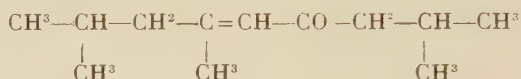
(2) Bull. Soc. Ch. (1910) 7, 459.

Cette cétone a déjà été décrite par Grignard et Fluchaire (1). Elle n'a pas donné de semicarbazone.

B. — Condensation de la méthyl isobutyl cétone

200 gr. de cétone et 48 gr. d'acide chlorhydrique ont donné 35 gr. de cétone éthylénique bouillant à 95°-96° sous 7 m/m. ; soit un coefficient de transformation de 19 % ; cette cétone est la :

TRIMÉTHYL-2-4-8 NONÉNONE-4-6 :



déjà préparée par Bodroux et Taboury (2) et par Grignard et Fluchaire (3).

Substance : 0,2506 ; Co^s 0,7255 ; H²O 0,2752 ; trouvé C % 78,9 ; H % 12,2 ; calculé pour C¹²H²²O : C % 79,12 ; H % 12,09.

$$d_4^{15} : 0,842 ; n_D^{15} : 1,4510$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 58,2 \\ \text{calculée} & 57,16 \end{array} \right.$$

Cette cétone n'a pas donné de semicarbazone.

Rappelons que Bodroux et Taboury (loc. cit.), en partant de 500 gr. de méthyl isobutyl cétone et en condensant par le carbure de calcium avaient obtenu 120 gr. de produits de condensation dont 110 gr. de cétone éthyl-

(1) Ann. de Ch. (1928) 9, 31.

(2) Bull. Soc. Ch. (1909) 5, 950.

(3) Ann. de Ch. (1928) 9, 32.

énique pure ; il semble donc que le carbure de calcium donne des résultats un peu supérieurs à l'acide chlorhydrique.

C. — Condensation de la méthyl sec-butylcétone

104 gr. de cétone ont été traités par 25 gr. d'acide chlorhydrique sec et après 48 heures on a pu régénérer la cétone initiale sans trouver trace de produits de condensation.

D. — Condensation de la pinacoline

183 gr. de pinacoline traités par 45 gr. d'acide chlorhydrique sec n'ont donné aucun produit de condensation.

CONCLUSION. — Des quatre méthylbutylcétones isomères, seules les cétones possédant un CH^3 contigu à la fonction cétone, se condensent, à froid, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE II

CONDENSATION D'AUTRES MÉTHYLCÉTONES PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Dans la série des méthylcétones à chaîne droite nos essais ont encore porté sur la méthylamylcétone et sur la méthylnonylcétone de façon à pouvoir établir la courbe de condensation des méthylcétones à chaîne droite en fonction du poids moléculaire.

A. — Condensation de la méthylamylcétone

Cette cétone a été préparée par hydrogénation catalytique de la butylidène-acétone, elle-même obtenue en condensant le butanal sur l'acétone ordinaire puis déshydratant le cétole (1).

(1) Grignard et Dubien, Annales de Ch. (1924) 2, 287.

L'hydrogénation de la butylidène-acétone sur le noir de platine est très rapide ; 100 gr. de cétone éthylénique ont fixé 21 litres d'hydrogène en trois heures, dont les 16 premiers litres en une heure et quart.

15 gr. d'acide chlorhydrique ont été dissous dans 70 gr. de méthylamylcétone ; après les traitements habituels nous avons obtenu 9 gr. de cétone éthylénique bouillant à 146°-149° sous 30 m/m., soit un coefficient de transformation de 14 %. MM. Grignard et Fluchaire (1) avaient déjà préparé cette cétone au moyen des alcoolates magnésiens mixtes.

C'est un liquide jaune, presque inodore.

$$d_4^{15} : 0,849 ; n_D^{15} : 1,4580$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{R. M.} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{observée} & 67,50 \\ \text{calculée} & 66,39 \end{array}$$

B. — Condensation de la méthylnonylcétone

Cette cétone fut déjà condensée par Thoms et Mannich (2) au moyen de l'acide chlorhydrique ; ces chimistes n'ayant pas donné de résultats quantitatifs nous avons dû reprendre cette condensation.

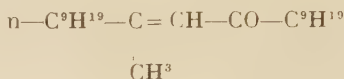
La méthylnonylcétone a été retirée de l'essence de Rue d'Algérie « cristallisante » qui en contient environ 90 %.

170 gr. traités par 26 gr. d'acide chlorhydrique ont donné après traitement habituel 135 gr. de cétone régé-

(1) Annales de Ch. (1928) 9, 5. .

(2) Ber. (1903) 36, 2555.

née et 24 gr. de produit de condensation bouillant à 228°-232° sous 20 m/m., soit un coefficient de transformation de 15 % ; d'après Thoms et Mannich, ce produit aurait la constitution suivante :



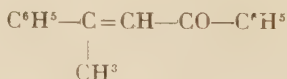
Par une deuxième rectification, sous 11 m/m., elle passe à 211°-213° et constitue un liquide incolore ; pour ses constantes physiques nous avons trouvé :

$$d_4^{14} : 0,854 ; n_D^{14} : 1,4637$$

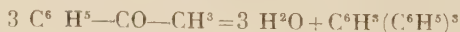
R. M.	{	observée	103,98
		calculée	103,34

C. — Condensation de l'acétophénone

La condensation de l'acétophénone a été étudiée par Delacre (1), Henrich (2) et Köhler (3) ; il y a formation de dypnone :



et d'un peu de triphénylbenzène :



(1) Bull. Acad. Belg., 20, 467.

(2) Monatsh. für Ch. (1904) 25, 431.

(3) Amer. Journ. (1904) 31, 658.

120 gr. de cétone traités par 24 gr. d'acide chlorhydrique, à 20°, pendant 48 heures, ont donné 17 gr. de dypnone distillant à 213°-218° sous 17 m/m., et 15 gr. d'un résidu très visqueux qui, traité par un peu d'acétone a donné des cristaux jaune clair fondant à 168°-169°, point de fusion du triphénylbenzène.

D. — Condensation de la méthylbenzylcétone

Un seul essai de condensation de cette cétone a été signalé par Goldschmiedt et Knöpfer (1) qui obtinrent un carbure en $C^{27}H^{24}$ en essayant de condenser le benzaldéhyde avec cette cétone, en présence d'acide sulfurique :



La méthylbenzylcétone a été préparée par catalyse d'un mélange de 3 molécules d'acide acétique et d'une molécule d'acide phénylacétique sur un oxyde de manganèse, à 400°. Cet oxyde est obtenu lui-même en réduisant, vers 350°, du bioxyde naturel, pulvérisé, dans un courant de gaz d'éclairage.

Le rendement oscille entre 65 et 75 % ; il se forme, malgré l'excès d'acide acétique, un peu de dibenzylcétone.

La cétone obtenue bout à 96°-98° sous 16 m/m.

En traitant 150 gr. de cétone par 25 gr. d'acide chlorhydrique vers +5°, puis en traitant à la façon habituelle, on obtient 57 gr. de cétone éthylénique bouillant

(1) Monatsh. für Ch. (1897) 18, 444.

à 215°-220° sous 27 m/m. ; soit un coefficient de transformation de plus de 40 %, car il y a, en outre, 8 gr. de résidu indistillable.

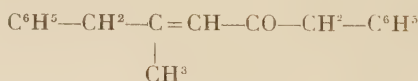
Une seconde rectification fournit un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune et peu odorant passant à 193°-196° sous 11 m/m.

Substance : 0,2422 ; CO² 0,7636 ; H²O 0,1618 ; trouvé C % 86,0 ; H % 7,42 ; calculé pour C¹⁸H¹⁸ O : C % 86,40 ; H % 7,20.

d_4^{22} : 1,048 ; n_D^{22} : 1,5880

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observée} \quad 80,29 \\ \text{calculée} \quad 77,66 \end{array} \right.$

L'oxydation permanganique nous a donné de la méthylbenzylcétone, de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique avec de petites quantités d'acide acétique ; ceci confirme la constitution suivante :



E. — Condensation de la propiophénone

La condensation n'a pas lieu.

F. — Condensation de la diéthylcétone

Cette cétone a été obtenue en catalysant des vapeurs d'acide propionique sur de l'oxyde manganeux à 400° ; l'acide propionique a été retiré des acides supérieurs résiduels de la rectification de l'acide acétique de distillation du bois ; il bouillait à 138°-143°. Le produit brut de

la catalyse est lavé au carbonate de soude, puis, il est agité un certain temps avec son volume de bisulfite de soude à 35° Baumé pour enlever les petites quantités de méthyléthyl, ou de méthylpropylcétone, qu'il contient ; on le sèche ensuite sur carbonate de potasse et on le rectifie, en recueillant la diéthylcétone entre 100° et 103°.

Essai normal. — 150 gr. de cétone ont été traités par 43 gr. d'acide chlorhydrique, nous n'avons obtenu que 5 gr. de produits de condensation que nous n'avons pas rectifiés.

Essai à 100°. — 110 gr. de cétone et 30 gr. d'acide chlorhydrique ont été chauffés dans une bouteille à eau de Seltz, au bain-marie, pendant 8 heures. On a obtenu 12 gr. de produits de condensation passant entre 180° et 185° ; soit un coefficient de transformation de 12 %.

Notons que la diéthylcétone a été condensée par Ekeley et Charpentier (1) au moyen de l'éthylate de sodium avec formation de très peu de cétone éthylénique et de beaucoup de produits phoroniques, et par Grignard et Flu-chaire (2) au moyen du butylate bromomagnésien avec formation de 8 % de cétol correspondant.

G. — Condensation de la di n-propylcétone

Essai normal. — 170 gr. de cétone traités par 36 gr. d'acide chlorhydrique sec, pendant 100 heures, à 20°, n'ont pas donné trace de produits de condensation.

(1) J1. Amer. Chem. Soc. (1924) 46, 446.

(2) Ann. de Ch. (1928) 9, 35 et 37.

Essai à 100°. — 130 gr. de cétone et 26 gr. d'acide chlorhydrique sec placés dans une bouteille à eau de Seltz, chauffée au bain-marie, pendant 8 heures, ont donné 8 gr. de produits de condensation.

Essai à 150°. — 228 gr. de cétone et 46 gr. d'acide chlorhydrique placés dans un autoclave émaillé de 2 litres de capacité, chauffé au bain d'huile à 150°, pendant 10 heures, ont donné 25 gr. de produits de condensation distillant entre 150° et 170° sous 20 m/m.

Signalons que la dipropylcétone a été condensée par Grignard et Fluchaire au moyen du butylate bromomagnésien en donnant 4 à 5 % de produits de condensation, formés principalement du cétol correspondant, après 3 à 12 jours de contact.

En résumé les essais exposés dans ce chapitre nous montrent que toutes les cétones en —CO—CH^3 , aliphatiques ou aromatiques, qui ont en outre, de l'autre côté du CO, un CH^2 ou un phényl, se condensent par l'acide chlorhydrique, à froid ; les cétones à radicaux polycarbonés ne se condensent pas, les conditions expérimentales restant les mêmes ; enfin, les essais exécutés sur la diéthylcétone et la dipropylcétone, montrent que la chaleur a une influence légèrement positive sur la condensation.

CINQUIEME PARTIE

EMPLOI DES ACIDES BROMHYDRIQUE et IODHYDRIQUE COMME AGENTS DE CONDENSATION DES CÉTONES

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique ne semblent pas avoir été utilisés bien souvent comme agents de condensation des cétones ; seul Wallach (1) a employé l'acide bromhydrique pour condenser une méthylecyclohexanone.

On sait que les réactions entre dérivés halogénés et dérivés sodés se font généralement d'autant mieux que le poids atomique de l'halogène est plus élevé ; cette observation nous a laissé entrevoir que les propriétés condensantes des hydracides, vis-à-vis des cétones, pourraient augmenter graduellement de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique ; cette hypothèse s'est confirmée.

(1) Ber. (1896) 29, 1595.

Pour obtenir des résultats comparatifs nous avons employé des proportions moléculaires de cétones et d'hydracides semblables à celles utilisées avec l'acide chlorhydrique.

Il est à remarquer que la solubilité des hydracides dans les cétones croît à mesure que leur poids moléculaire augmente.

Les cétones brômées ou iodées obtenues par condensation sont moins stables que les produits chlorés correspondants, nous n'avons pu en isoler aucune.

Les hydracides ont été obtenus de la façon suivante :

Acide bromhydrique. — Pour avoir, de suite, un acide sec nous avons traité le toluène, en présence d'un peu de fer, à 45°, par le brôme purifié ; le dégagement d'acide est très régulier, le gaz est débarrassé du brôme par passage sur du phosphore rouge imprégné d'acide phosphorique, puis il se rend dans la cétone refroidie à 20° environ. On obtient généralement 95 % de l'acide correspondant à la moitié du brôme mis en œuvre.

Acide iodhydrique. — Des différents procédés décrits pour la préparation de ce gaz, nous avons adopté celui de Etard (1), mais nous faisons tomber le phosphore rouge dans l'iode humecté d'eau, alors que ce savant faisait l'inverse ; au début la réaction est vive, mais elle se ralentit très rapidement et il faut attendre souvent 24 heures la fin du dégagement de l'acide ; aussi, pour abréger l'opération, on chauffe le ballon, au bain-marie, dès que

(1) Bull. Soc. Ch. (1888) 49, 742.

la réaction devient paresseuse. On obtient, suivant les quantités d'eau utilisées, 50 à 70 % de l'acide correspondant à l'iode mis en œuvre ; les pertes sont dues à la dissolution de l'acide dans l'eau qui sert à imprégner l'iode et à laver le gaz ; pour de nouvelles opérations, il est économique d'utiliser, à la place d'eau, la solution iodhydrique précédente.

CHAPITRE PREMIER

Condensation par l'acide bromhydrique

Les cétones sur lesquelles l'action de l'acide bromhydrique a été expérimentée sont les suivantes : méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, méthyl sec-butylcétone, pinacoline, dipropylcétone, acétophénone et propiophénone.

Après dissolution de l'hydracide nous abandonnons pendant 48 heures, puis on traite comme pour les essais à l'acide chlorhydrique.

MÉTHYLÉTHYLCÉTONE. — Dans 270 gr. de cétone (3,75 mol.), on dissout 200 gr. (2,5 mol.) d'acide bromhydrique. On obtient finalement 160 gr. de cétone éthylénique, bouillant à 155°-159° ; soit un coefficient de transformation de 67 %.

Cette cétone donne une semicarbazone fondant à 181°, c'est donc la diméthyl-3-4 hexénone-3-5.

MÉTHYLPROPYLCÉTONE. — On utilise 258 gr. de cétone (3 mol.) et 162 gr. d'acide (2 mol.) ; on obtient 140 gr. de cétone éthylnique, distillant entre 195° et 200° ; soit un coefficient de transformation de 60 %.

MÉTHYL SEC-BUTYLCÉTONE. — Dans 74 gr. de cétone on dissout 40 gr. d'acide et l'on obtient 27 gr. de produits de condensation distillant à 218°-220° ; soit un coefficient de transformation de 40 %, alors que l'acide chlorhydrique n'avait rien donné.

La cétone éthylnique, ainsi obtenue, constitue un liquide jaune clair, d'odeur agréable.

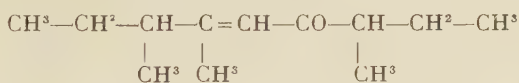
Substance : 0,2004 ; Co² 0,5798 ; H²O 0,2215 ; trouvé C % 78,9 ; H % 12,3 ; calculé pour C¹²H²²O : C % 79,12 ; H % 12,09.

$$d_{4}^{16,5} : 0,856 ; n_{D}^{16,5} : 1,4522$$

$$\text{R. M.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 57,37 \\ \text{calculée} & 57,16 \end{array} \right.$$

Cette cétone est très certainement la :

TRIMÉTHYL-3-6-7 NONÉNONE-5-4 :



car la déshydratation a de grandes chances de se faire sur le CH³, sans quoi il se formerait une cétone β-γ-éthylnique.

PINACOLINE. — La condensation n'a pas lieu.

BUTYRONE. — Cette cétone a été préparée à partir d'un

produit commercial en contenant de fortes proportions (1), distillant entre 140° et 155° ; nous l'avons d'abord privé de tous les produits combinables au bisulfite de sodium, par agitation prolongée avec ce réactif ; la fraction non combinée était séparée de la combinaison bisulfitique solide, par essorage, puis rectifiée ; nous avons considéré comme butyrone ce qui passait entre 141° et 145°.

Pour vérifier la pureté de cette cétone nous avons préparé sa semicarbazone : 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 5 gr. d'acétate de sodium sont dissous dans 30 cmc. d'eau ; on ajoute 5 gr. de fraction 141°-145° et 30 cmc. d'alcool éthylique à 95° G. L. ; il y a dissolution complète et précipitation presque instantanée de la semicarbazone ; on abandonne 24 heures, puis on essore, lave le précipité avec un peu d'eau et sèche sous vide sulfurique ; on obtient 6 gr. de semicarbazone brute fondant à 128°, par une cristallisation dans l'eau bouillante, le point de fusion monte à 133°-134°. En chassant, sous vide, l'alcool contenu dans les eaux-mères, une certaine quantité de semicarbazone précipite encore, on la recueille, et après lavage et dessiccation elle pèse 0,8 gr. ; brute, cette deuxième fraction fond à 125° et par recristallisation dans l'eau, elle fond à 133°. Nous avons donc obtenu 6 gr. 8 de semicarbazone brute fondant à 125°-128° : c'est-à-dire très près du véritable point de fusion de la semicarbazone de la butyrone ; d'autre part comme le rendement est de 90 % environ du rendement théorique, on peut admettre que notre butyrone est sensiblement pure. La principale impureté pourrait être l'éthyl n-butylcétone bouillant à

(1) Ce produit nous a été gracieusement offert par la Société « Le Kétol », nous la remercions bien sincèrement.

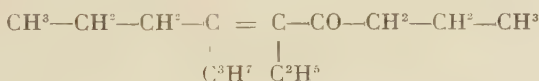
148° ; mais cette cétone donne une semicarbazone fondant à 111°.

La butyrone a déjà été condensée par MM. Grignard et Fluchaire⁽¹⁾ au moyen du butylate bromomagnésien ; en utilisant un tiers de molécule de butylate et 100 gr. de butyrone, ils obtinrent, au bout de 12 jours, 5 gr. de cétol qui, par déshydratation, conduisit à la cétone éthylénique ; le rendement en produit de condensation est très faible ; nous allons voir que l'acide bromhydrique est autrement actif que les alcoolates magnésiens.

Dans 114 gr. de butyrone on dissout 54 gr. d'acide bromhydrique ; on obtient 28 gr. de cétone éthylénique passant entre 136° et 139° sous 30 m/m. et 4 gr. de résidu ; on régénère, en outre, 72 gr. de butyrone.

Le coefficient de transformation est donc de 26 %.

L'ÉTHYL-5 PROPYL-4 NONÉNONE-4-6 :



ainsi obtenue, dont la constitution n'est pas douteuse, constitue un liquide très légèrement coloré en jaune, d'odeur faible.

Substance : 0,2114 ; CO² 0,6104 ; H²O 0,2382 ; trouvé C % 78,75 ; H % 12,5 ; calculé pour C¹⁴H²⁶O : C % 80,0 ; H % 12,38.

$$d_4^{20} : 0,856 : n_D^{20} : 1,4510$$

$$\text{R. M.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{observée} & 66,05 \\ \text{calculée} & 66,39 \end{array} \right.$$

(1) Annales de Ch. (1928) 9, 37.

ACÉTOPHÉNONE. — Pour faciliter la dissolution de l'acide, nous avons utilisé l'acide acétique comme solvant, soit 180 gr. d'acide acétique, 180 gr. d'acétophénone, 85 gr. d'acide bromhydrique ; nous avons obtenu finalement 90 gr. de dypnone distillant à 203°-208° sous 12 m/m. et 0 gr. de résidu.

Ce résidu, traité par l'acétone ordinaire, a abandonné 7 gr. de triphénylbenzène fondant à 169°.

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus à l'aide de l'acide chlorhydrique, on constate que la quantité d'acétophénone condensée est environ trois fois plus importante dans ce dernier essai que dans le premier.

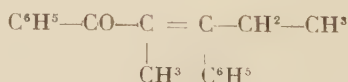
PROPIOPHÉNONE. — 200 gr. de cette cétone et 70 gr. d'acide bromhydrique ont donné 35 gr. d'un produit passant à 204°-205° sous 12 m/m. et 6 gr. de résidu.

La fraction 204°-205° constitue un liquide jaune foncé, très visqueux, qui abandonne des cristaux au bout d'une huitaine de jours ; ces cristaux, lavés à l'éther de pétrole, fondent vers 75° ; ils sont très solubles, même à froid dans tous les solvants organiques usuels, sauf l'éther de pétrole.

Substance : 0,1630 ; Co² 0,5134 ; H²O 0,1005 ; trouvé C % 85,9 ; H % 6,85 ; calculé pour C¹⁸H¹⁸O : C % 86,4 ; H % 7,2.

Le produit obtenu serait donc le :

BENZOYL-2 PHÉNYL-3 PENTÈNE-2 :



Comparaison des aptitudes condensantes de l'acide brom-

hydrique et du butylate bromomagnésien. — Nous avons déjà vu que l'acide bromhydrique condensait beaucoup plus facilement la butyrone que le butylate bromomagnésien ; il en est de même pour la méthyl-sec-butyl cétone :

Une demi-mol. de butylate bromomagnésien est ajoutée à 80 gr. de méthyl sec-butyl cétone (4/5 mol.) ; après 48 heures de repos et traitement habituel on récupère 60 gr. de cétone initiale et 12 gr. d'un résidu qui, chauffé avec une trace d'iode, a donné finalement 8 gr. de cétone éthylénique distillant à 215°-220°, cette cétone déjà décrite p. 103 est la triméthyl-3-6-7 nonénone-5-4.

Le butylate bromomagnésien condense donc la méthyl sec-butyl cétone, mais on n'obtient que 11 %, au lieu de 40 % avec l'acide bromhydrique, de cétone éthylénique.

De même, un essai de condensation de la pinacoline par le butylate bromomagnésien, n'a donné aucun résultat.

CHAPITRE II

Condensation par l'acide iodhydrique

Nous n'avons expérimenté cet acide que sur deux cétones, l'une : la méthylpropylcétone, condensable par les acides chlorhydrique et bromhydrique ; l'autre, la pinacoline, incondensable par les hydracides précités ; il en est résulté, pour la première, une petite augmentation du coefficient de transformation (HBr : 60 %, HI : 74 %) ; pour la seconde, la condensation a échoué.

MÉTHYLPROPYLCÉTONE. — Dans 86 gr. de cétone, on dissout 85 gr. d'acide iodhydrique ; on obtient 56 gr. de cétone éthylénique distillant entre 194° et 200° ; soit un coefficient de transformation de 74 %.

PINACOLINE. — 62 gr. d'acide iodhydrique ont été dissous dans 75 gr. de cétone ; il se fait peu à peu un précipité cristallin ; ce précipité et vraisemblablement une

combinaison peu stable de l'hydracide avec la cétone, car abandonné à l'air, il se décompose en donnant des fumées blanches et un résidu liquide qui s'évapore peu à peu.

Après 48 heures de repos et traitement habituel, nous avons récupéré 60 gr. de pinacoline sans la moindre trace de produit de condensation.

SIXIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés ainsi :

I. — La baryte anhydre est un bon agent de condensation des trois premiers termes de la série des méthylcétones ; on obtient le cétol correspondant.

II. — L'acide chlorhydrique est un agent de condensation avantageux des cétones $R-CH^2-CO-CH^3$ en cétones éthyléniques.

III. — Le pourcentage de cétone transformée en cétone éthylénique, par l'acide chlorhydrique, décroît au fur et à mesure que la condensation en carbone augmente, jusqu'à la méthyl n-amylcétone, puis reste sensiblement constant.

D'après nos résultats on peut tracer la courbe suivante,

où sont portés, en abscisses, les poids moléculaires et les coefficients de transformation, en ordonnées.



IV. — Si l'on compare l'action des agents de condensation suivants : soude caustique, baryte anhydre, butylate bromomagnésien et acide chlorhydrique, on peut constater que seul le butylate bromomagnésien (et d'une façon générale les alcoolates magnésiens mixtes), ont une intensité d'action à peu près constante quelle que soit la méthylcétone, à chaîne droite, mise en œuvre.

Les résultats ont été rassemblés dans le tableau suivant, on y trouve indiqués les pourcentages de cétone transformée soit en cétol, soit en cétone éthylénique ; les valeurs pour la soude sont celles de Franke et Köhler, celles des alcoolates magnésiens mixtes sont de Grignard et Fluchaire.

CÉTONES	Sonde à 36° Baumé 48 heures à 0°	Baryte anhydre 32 h. à l'ébul.	Butylate bromomagnésien	Acide chlorhydrique 48 h. à 25°
Diméthylcétone	14 %	75 %		66,6 %
Méthyléthylcétone	1 à 2 %	11	50 %	43,3
Méthylpropylcétone	traces	2,5	46	27
Méthylbutylcétone .			42	19
Méthylamylcétone .			44	14
Méthylnonylcétone .				15

Il faut remarquer que les coefficients de transformation, relatifs à l'emploi des alcoolates magnésiens mixtes, pourraient être améliorés et ramenés vers le maximum ; en effet, MM. Grignard et Fluchaire n'ont utilisé qu'un tiers de molécule d'alcoolate pour une molécule de cétone, or, nous avons montré qu'en prenant 0,65 ou deux tiers de molécule d'alcoolate pour une molécule de cétone (en l'espèce la méthyléthylcétone), on obtenait un rendement en cétol de 78 % ; l'action condensante des alcoolates magnésiens mixtes constitue une réaction bien différente des condensations réalisées avec les autres réactifs.

Dans le cas des alcoolates magnésiens mixtes la vitesse de condensation est très rapide et indépendante, semble-t-il, du poids moléculaire de la cétone, pourvu, bien entendu, qu'on reste dans la série des méthylcétones à chaîne droite (ou ayant tout au moins un CH^2 de l'autre côté du CO) ; quant à la limite de condensation, elle n'existe pratiquement pas ; on peut condenser intégralement une méthylcétone en cétol.

Avec les autres agents de condensation, la vitesse est moins grande qu'avec les alcoolates magnésiens mixtes ; de plus, la réaction semble limitée, cette limite s'abaissant à mesure que la condensation en carbone augmente.

V. — Seule, la méthyléthylcétone peut se condenser suivant deux systèmes différents, en donnant, à l'aide de l'acide chlorhydrique la diméthyl-3-4 hexénone-3-5 et avec les agents de condensation alcalins la méthyl-3 hepténone-3-5 (ou le cétol correspondant).

La constitution des deux cétones éthyléniques a été démontrée par analyse et par synthèse.

Les meilleures conditions de préparation des deux cétones éthyléniques ont été déterminées et la formation d'une cétone chlorée, au cours de la condensation chlorhydrique, a été observée ; le composé a été isolé et analysé.

VI. — La condensation de la méthylpropylcétone n'a donné qu'une seule cétone α - β éthylénique, malgré l'emploi des agents de condensation acides et alcalins.

VII. — L'acide bromhydrique permet de condenser certaines cétones réfractaires à l'acide chlorhydrique telles que la méthyl sec-butyl cétone et les cétones qui ne sont pas en —CO—CH^2 (butyrone, propiophénone).

Les cétones condensables par l'acide chlorhydrique sont, bien entendu, condensées par les acides bromhydrique et iodhydrique avec un coefficient de transformation plus élevé.

VIII. — En résumé, les condensations que nous avons étudiées, jointes aux faits déjà connus, permettent vraisemblablement de généraliser de la façon suivante :

Les méthylcétones $\text{CH}^3\text{—CO—R}$ sont condensables, d'une manière générale, par leur CH^3 , soit au moyen des agents alcalins, soit au moyen des acides halogénés, à

condition cependant que le radical R soit primaire ou aromatique. Cependant la méthyléthylcétone se condense de deux manières différentes : par le CH^3 avec les agents alcalins, par le CH^2 voisin du CO avec les agents acides.

Quant R est secondaire, la condensation n'a pas lieu sous l'influence des agents précédents, ou très faiblement (action du butylate bromomagnésien sur la méthyl-sec-butylcétone), mais bien sous celle de l'acide bromhydrique ou iodhydrique. De plus avec ces acides les coefficients de transformation des cétones précédentes sont plus élevés.

Quand R est tertiaire, la condensation n'a lieu dans aucun cas.

De plus les acides bromhydrique et iodhydrique permettent de condenser des cétones dont les deux radicaux sont polycarbonés.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	7
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I. — <i>Généralités sur la condensation des cétones</i>	13
CHAPITRE II. — <i>Condensation de l'acétone ordinaire</i>	18
A. — Condensation par l'acide chlorhydrique	19
B. — Condensation par la baryte.....	20
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE I. — <i>Condensation de la Méthyléthylcétone</i> ..	23
A. — Condensation par l'acide chlorhydrique	26
B. — Condensation par le méthylate de sodium....	35
C. — Condensation par le butylate bromomagnésien	37
D. — Condensation par la baryte.....	41
CHAPITRE II :	
A. — Oxydation hypochloreuse des cétones éthyléniques	43
B. — Oxydation permanganique des cétones éthyléniques	46
C. — Hydrogénation des cétones éthyléniques en cétones saturées	50
D. — Hydrogénation des cétones éthyléniques en alcools saturés	53
E. — Oxydation chromique des cétones saturées....	56
F. — Détermination de la constitution d'une cétone par coupure cétonique du phénylcarbinol tertiaire correspondant. (Application à la diméthyl-3-4 hexénone-3-5)	61
CHAPITRE III :	
A. — Synthèse de la diméthyl-3-4 hexanone-5.....	63
B. — Synthèse de la méthyl-3 heptanone-5.....	65
C. — Essai de synthèse de la diméthyl-3-4 hexénone-3-5	70

TROISIEME PARTIE

<i>Condensation de la méthylpropylcétone.....</i>	77
---	----

CHAPITRE I :

A. — Condensation par l'acide chlorhydrique.....	79
B. — Condensation par le méthylate de sodium....	80
C. — Condensation par la baryte	81

CHAPITRE II :

A. — Oxydation permanganique de la méthyl-4 nonénone-4-6	82
B. — Hydrogénation catalytique de la méthyl-4 nonénone-4-6	83
C. — Oxydation chromique de la méthyl-4 nonanone-6	84
D. — Hydrogénation de la méthyl-4 nonanone-6....	85

QUATRIEME PARTIE

Condensation d'autres cétones par l'acide chlorhydrique

CHAPITRE I. — Condensation des méthylbutylcétones....	87
---	----

A. — Condensation de la méthyl n-butylcétone....	89
B. — Condensation de méthyl isobutyl cétone.....	90
C. — Condensation de la méthyl sec-butylcétone....	91
D. — Condensation de la pinacoline	91

CHAPITRE II. — Condensation d'autres méthylcétones par l'acide chlorhydrique	92
--	----

A. — Condensation de la méthylamylcétone.....	92
B. — Condensation de la méthylnonylcétone.....	93
C. — Condensation de l'acétophénone	94
D. — Condensation de la méthylbenzylcétone	95
E. — Condensation de la propiophénone	96
F. — Condensation de la diéthylcétone	96
G. — Condensation de la di n-propylcétone.....	97

CINQUIEME PARTIE

<i>Emploi des acides bromhydrique et iodhydrique comme agents de condensation des cétones.....</i>	99
--	----

CHAPITRE I. — Condensation par l'acide bromhydrique..	102
---	-----

CHAPITRE II. — Condensation par l'acide iodhydrique..	108
---	-----

SIXIEME PARTIE

CONCLUSIONS	111
-------------------	-----

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Saccharides

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lyon :*

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 20 janvier 1930.

Le Recteur.

Président du Conseil de l'Université :

J. GHEUSI.

